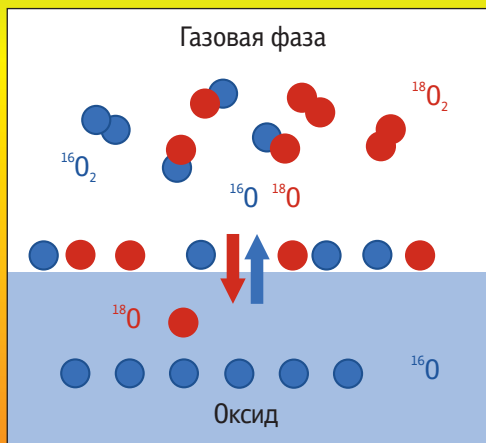


М. В. АНАНЬЕВ

ИЗОТОПНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ЭЛЕКТРОХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Учебно-методическое пособие



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

М. В. Ананьев

ИЗОТОПНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ЭЛЕКТРОХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано методическим советом
Уральского федерального университета
в качестве учебно-методического пособия
для студентов вуза, обучающихся по направлению подготовки
18.04.01 «Химическая технология»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2018

УДК 544.6(07)
А64

Рецензенты:
кафедра химии и процессов горения
Уральского института противопожарной службы МЧС России
(и. о. начальника кафедры кандидат химических наук,
капитан внутренней службы А. В. Ко к ш а р о в);
Н. М. Пор о т н и к о в а, кандидат химических наук, научный сотрудник
Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН
Научный редактор
кандидат химических наук А. Б. Д а р и н ц е в а

Ананьев, М. В.
А64 Изотопные методы исследования в электрохимии твердого
тела : учеб.-метод. пособие / М. В. Ананьев ; М-во науки и высш.
образования Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург :
Изд-во Урал. ун-та, 2018. — 127 с.

ISBN 978-5-7996-2446-0

В учебно-методическом пособии изложены теоретические основы метода изотопного обмена; проводится обобщение представлений о механизме взаимодействия двухатомных компонентов газовой фазы с оксидными электрохимическими материалами; рассмотрены современные модификации метода изотопного обмена.

Пособие может быть интересно аспирантам и научным работникам, специализирующимся в области электрохимии твердого тела. Рекомендовано для студентов, обучающихся по программе магистратуры по направлению подготовки 180401 «Химическая технология».

УДК 544.6(07)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Кинетика процессов взаимодействия оксидов с газообразным кислородом или водородом в значительной степени определяет условия работы твердооксидных электрохимических устройств (топливных элементов, катализаторов дожигания топлива, кислородных и водородных мембран, электрохимических сенсоров и др.). Электрохимические устройства с каждым годом все более широко входят в практику, поэтому исследование кинетики взаимодействия оксидов с газообразным кислородом или водородом является актуальной задачей.

Традиционно в учебных курсах по электрохимии твердого тела или электрохимической кинетике уделяется мало внимания изотопным методам исследования как свойств электрохимических материалов, так и кинетики электродных процессов. С развитием современной приборной среды, а также с ростом популярности методов изотопного профилирования и методов изотопного обмена с анализом газовой фазы возникает необходимость в изучении способов анализа массопереноса в электрохимических системах с использованием стабильных изотопов.

В данном учебно-методическом пособии рассмотрена полная классификация механизмов массопереноса в системе «двухатомный газ — оксид» на примере кислорода. Теоретический материал проиллюстрирован на примере экспериментальных данных о кинетике

взаимодействия газообразного кислорода с рядом оксидных систем, перспективных при использовании в качестве функциональных материалов в твердооксидных электрохимических устройствах для возобновляемой водородной распределенной энергетики.

Учебно-методическое пособие рекомендовано для студентов, обучающихся по программе магистратуры по направлению подготовки 180401 «Химическая технология» и может быть полезным аспирантам и научным работникам, специализирующимся в области электрохимии твердого тела.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования электродных процессов в системе «газ — электролит — электрод» показывают их многостадийность [1; 2]. Среди основных стадий этих процессов можно выделить следующие: диффузия в газовой фазе, адсорбция, диссоциация, десорбция, диффузия по поверхности, обмен атомов или ионов кислорода поверхности с ионами кристаллической решетки оксида, перенос заряда, диффузия в объеме и/или по границам зерен. Среди методов исследования кинетики процессов переноса на границе «газ — твердое тело», кроме электрохимических, требующих наличия электрода, существуют неэлектрохимические методы, среди которых выделяются методы, в которых используются стабильные изотопы. Применение методов изотопного обмена, которые широко используются в гетерогенном катализе, является весьма полезным при исследовании кинетики взаимодействия газовой фазы с электрохимическими материалами.

Исследование кинетики взаимодействия оксидов с газообразным кислородом или водородом методом изотопного обмена позволяет получить важную информацию о характере связи кислорода (водорода) на поверхности оксида и о механизме протекающих процессов. Важным достоинством метода изотопного обмена является возможность получения информации о перераспределении неметалла в системе «газ — твердое тело» в условиях химическо-

го или адсорбционно-десорбционного равновесия. Он позволяет количественно измерить скорость обмена кислорода на границе «твердооксидный электролит — газ», а затем изучить воздействие на них различных факторов: температуры, давления газа, состава оксида, природы электродного материала, микроструктуры, структуры, потенциала электрода и др.

Первые результаты, связанные с изучением кинетики обмена кислорода методом изотопного обмена с использованием стабильных изотопов для оксидов магния и цинка, были опубликованы Е. Р. С. Винтером с соавторами в 1954–1955 гг. [3–7].

За более чем 50 лет развития метода изотопного обмена в применении к анализу кинетики взаимодействия оксидных материалов с газовой фазой разработаны теоретические представления и модели для описания экспериментальных данных, исследовано большое число простых оксидов и оксидов со структурой шпинели, а также большинство перспективных электролитов и электродных материалов. В. С. Музыкантовым и Г. К. Боресковым с соавторами развиты представления о существовании трех кинетически различимых типов обмена и предложены способы для оценки вкладов каждого из этих типов [8]. Анализ наблюдаемых кинетических характеристик обмена позволил установить некоторые общие закономерности в поведении кислорода оксидов [9–12]. В частности, при высоких температурах процесс обмена кислорода с простыми оксидами протекает преимущественно по r_2 -типу (с участием двух атомов поверхности оксида в одном элементарном акте обмена кислорода). Для довольно широкой группы оксидов с преобладающим r_2 -типом обмена было предложено объяснение причин близости значений энергии активации обмена и прочности связи кислорода с поверхностью оксида, мерой которой является изостерическая теплота хемосорбции кислорода [13].

Многие экспериментальные данные свидетельствуют в пользу широкой распространенности сложных механизмов обмена, для которых характерно присутствие нескольких типов обмена. Исследованию механизма обмена кислорода подобных систем в литературе уделяется меньше внимания.

Перспективные электрохимические оксидные материалы, как правило, являются нестехиометрическими, поэтому при анализе кинетики взаимодействия с газовой фазой необходимо учитывать как природу дефектов в объеме исследуемых оксидов, так и состав и дефектную структуру поверхности, непосредственно контактирующей с газовой фазой.

Отсутствие систематичности в исследовании нестехиометрических оксидных систем, использование данных различных методик, полученных на образцах с различной «предысторией», представляют основные затруднения при выводе общих закономерностей процессов, протекающих на границе газовой фазы и изучаемого оксидного материала или электрохимической системы «электрод — электролит».

Еще меньше в литературе уделяется внимания изотопному обмену водорода с оксидными материалами. Слабо проработанными остаются вопросы изотопного обмена водорода с протонпроводящими оксидами. На текущий момент существуют лишь единичные исследования в данном направлении [14–16]. Практически отсутствуют сведения о влиянии электродного потенциала на кинетику взаимодействия газовой фазы с электрохимическими системами [17; 18].

После выхода в печать монографии А. Одзак [19] в 1979 г., Г. К. Борескова [20] в 1986 г. и сборника трудов [11] в 1987 г., а также диссертаций Г. И. Панова [21; 22] (1971), Э. Х. Курумчина [23] (1997), в литературе не встречалось работ, посвященных систематизации теоретических представлений и имеющегося багажа экспериментальных данных по кинетике обмена двухатомных газов как с индивидуальными оксидными материалами, так и с электродными системами, за исключением некоторых кандидатских или PhD диссертаций [24–26]. Последним обобщением является диссертация автора [27], теоретическая часть которой легла в основу данного учебно-методического пособия.

1. ОСНОВНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ МЕТОДА ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА КИСЛОРОДА

1.1. Равновесие в газовой фазе

Метод изотопного обмена двухатомных молекул основан на изучении процесса перераспределения изотопов в системе «газовая фаза — твердое тело». В газовой фазе при этом существует реакция взаимодействия между двухатомными молекулами разного изотопного состава:



Условие равновесия реакции (1) может быть выражено через константу равновесия, которая задается следующим выражением:

$$K_{\text{O}_2} = \frac{C_{34}^2}{C_{32}C_{36}}, \quad (2)$$

где C_{32} , C_{34} и C_{36} — мольные доли молекул $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{18}\text{O}_2$ в газовой фазе, соответственно.

Обозначим долю изотопа кислорода ^{18}O (метки) в газовой фазе через α . Очевидно, что доля метки в газовой фазе будет связана с концентрациями молекул кислорода $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{18}\text{O}_2$ в газовой фазе:

$$\alpha = \frac{1}{2}C_{34} + C_{36}. \quad (3)$$

Рассматривая распределение изотопа в газовой фазе среди двухатомных молекул как случайное, можно полагать, что оно соответствует биномиальному закону с параметрами $n = 2$ (количество испытаний, в нашем случае два, поскольку молекула двухатомная), и вероятность «успеха» $p = \alpha$. Под событием подразумевается вероятность встретить молекулу кислорода некоторого изотопного состава. Очевидно, что вариантов таких событий всего три ($^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{18}\text{O}_2$) с параметром $k = 0, 1$, и два — соответствующих количеству изотопов в молекуле. Вероятность распределения каждого события с параметром k задается законом биномиального распределения (4):

$$P = C_n^k p^k (1-p)^{n-k}, \quad (4)$$

где количество сочетаний задается выражением:

$$C_n^k = \frac{n!}{(n-k)!k!}. \quad (5)$$

Результаты расчета вероятностей событий (P) встретить в газовой фазе молекулу кислорода заданного изотопного состава представлены в табл. 1. Вероятности событий P соответствуют концентрациям молекул кислорода различного изотопного состава в газовой фазе в условиях равновесия. Используя равновесные концентрации, выраженные через долю изотопа в газовой фазе, можно найти значение константы равновесия реакции (1.1) с помощью (1.2):

$$K_{\text{O}_2} = \frac{(2\alpha(1-\alpha))^2}{(1-\alpha)^2\alpha^2} = 4. \quad (6)$$

Действительно, равновесие (1) с константой равновесия (6) соблюдается в довольно большом интервале температур и давлений кислорода [28]. Если равновесие между молекулами кислорода различного изотопного состава по какой-либо причине нарушается, появляется движущая сила, стремящаяся восстановить его. Этой движущей силой является градиент химического потенциала изотопа кислорода. Методы, основанные на анализе кинетики процесса

прихода смеси изотопов кислорода в равновесное состояние, можно назвать методами изотопного уравнивания.

В методах изотопного уравнивания можно выделить два уровня анализа экспериментальных данных. Первый уровень анализа заключается в рассмотрении кинетики изотопного перемешивания в системе «газовая фаза — твердое тело». В результате анализа кинетических кривых получаются кинетические константы изотопного перемешивания, которые в общем случае не соответствуют скоростям элементарных актов реального механизма взаимодействия двухатомной молекулы газовой фазы с поверхностью твердого тела. Полученные кинетические параметры процесса изотопного перемешивания являются первичной информацией. Благодаря анализу зависимостей кинетических параметров изотопного перемешивания от давления, температуры, химического состава твердого тела возможно проведение анализа следующего уровня — уровня элементарных стадий, характеризующих механизм обмена кислорода с поверхностью оксида.

Таблица 1

Вероятность случайной величины (события), подчиняющейся биномиальному закону распределения с параметрами $n = 2$, $p = \alpha$

Параметры	Три типа обмена кислорода		
Случайная величина (событие), k — количество изотопов в молекуле	0	1	2
Вероятность события, P	$(1 - p)^n$	$np(1 - p)^{n-1}$	p^n
Соответствующая событию молекула кислорода	$^{16}\text{O}_2$	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{18}\text{O}_2$
Равновесная доля молекулы в газовой фазе	$(1 - \alpha)^n$	$2\alpha(1 - \alpha)$	α^2

Прежде чем перейти к уровню элементарных стадий, необходимо рассмотреть закономерности изотопного перераспределения в системе «кислород газовой фазы — твердое тело (оксид)».

Теоретические основы для описания процесса перераспределения изотопа в системе «двухатомный газ — твердое тело» без учета изотопных эффектов разработаны В. С. Музыкантовым и Г. К. Боресковым с соавторами [8; 29–38] на основе работ Э. Винтера с соавторами [3–7], К. Клира [39; 40], Дж. Новаковой и П. Йиру с соавторами [41–43]. В дальнейшем изложении материала, если особо не оговорено, в качестве основы будет использован математический аппарат, предложенный В. С. Музыкантовым и Г. К. Боресковым с соавторами.

1.2. Скорость межфазного обмена

Известно, что для систем с одной изотопной переменной выполняется экспоненциальный кинетический закон [44]. Одним из примеров такого процесса является межфазный обмен двухатомной молекулы без учета изотопных эффектов, который описывается следующим уравнением реакции:



где индекс «s» соответствует форме кислорода на поверхности твердого тела.

Изменение концентрации изотопа кислорода ^{18}O в газовой фазе для реакции (1.7), следуя формально кинетическому подходу, можно записать как

$$\dot{\alpha} = -\frac{r_H S}{N_g}(\alpha - \alpha_s), \quad (8)$$

куда входит один кинетический параметр, r_H — *скорость межфазного обмена* (или *скорость гетерообмена*), выраженная через количество атомов кислорода, обменивающихся в единицу времени на единице поверхности твердого тела; S — площадь поверхности твердого тела;

N_g — количество атомов кислорода в газовой фазе; α и α_s — доля изотопа кислорода в газовой фазе и на поверхности твердого тела соответственно. В дальнейших выводах параметры S и N_g будут намеренно опущены для простоты. Они не оказывают принципиального влияния на вид кинетических уравнений, а удельную характеристику можно выразить не только через количество атомов, обменивающихся в единицу времени с единичной поверхностью, но также и как количество молекул кислорода, количество вещества кислорода (в молях) и т. п. Таким образом, первое уравнение, описывающее кинетику изотопного перемешивания в системе «твердое тело — газовая фаза», может быть переписано в форме:

$$\dot{\alpha} = r_H (\alpha_s - \alpha), \quad (9)$$

подразумевая соответствующий выбор размерности для величины r_H .

1.3. Понятие трех типов обмена

Для полного описания процесса изотопного перемешивания, помимо уравнения (9), необходимо кинетическое уравнение, описывающее отклонение изотопной смеси молекул двухатомного газа в процессе изотопного обмена от равновесия, соответствующего реакции (1). Чтобы получить данное уравнение, необходимо ввести новые переменные, X , Y и Z :

$$\begin{cases} X = C_{32} - C_{32}^{\infty} \\ Y = C_{34}^{\infty} - C_{34} \\ Z = C_{36} - C_{36}^{\infty} \end{cases}, \quad (10)$$

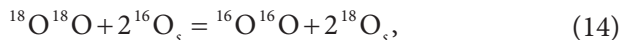
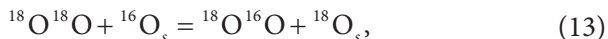
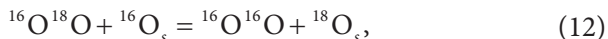
где знак « ∞ » соответствует равновесным концентрациям форм кислорода, а сами по себе переменные X , Y и Z задаются как разность текущей (в некоторый момент времени) и равновесной концентрации молекул кислорода в газовой фазе разного изотопного состава $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ или $^{18}\text{O}_2$. Знаки выбраны таким образом, чтобы значения X , Y и Z были больше нуля.

Если в процессе установления равновесия изотопной смеси кислород твердого тела (оксида) не участвует, говорят о первом типе (или r_0 -типе) обмена кислорода. Скорость данного процесса также будет задаваться одним кинетическим параметром, r_0 — скоростью первого типа обмена:

$$\begin{cases} \dot{X} = -r_0(C_{32} - C_{32}^\infty) = -r_0X \\ \dot{Y} = -r_0(C_{34}^\infty - C_{34}) = -r_0Y \\ \dot{Z} = -r_0(C_{36} - C_{36}^\infty) = -r_0Z \end{cases} \quad (11)$$

Если кислород поверхности твердого тела участвует в процессе изотопного уравнивания, то необходимо рассмотреть два случая: а) в одном элементарном акте с поверхностью обменивается только один атом кислорода; б) оба атома двухатомной молекулы обмениваются с поверхностью твердого тела. Этим двум случаям соответствуют второй и третий типы обмена. Скорости соответствующих типов обмена записывают как r_1 и r_2 , как и в случае с первым типом обмена, где индекс у буквенного обозначения « r » соответствует количеству атомов кислорода поверхности твердого тела, обменивающихся в одном элементарном акте.

Элементарные акты обмена кислорода по типу r_1 и r_2 с участием изотопов можно записать в следующей форме:



при этом реакции (12) и (13) соответствуют r_1 -типу обмена, а реакция (14) — r_2 -типу.

В общем случае процесс изотопного обмена кислорода можно рассматривать как совокупность элементарных актов различного типа. Тогда для концентрации изотопа в газовой фазе можно записать следующее кинетическое уравнение:

$$\dot{\alpha} = r_1 \left(\frac{1}{2} \alpha_s - \frac{1}{2} \alpha \right) + r_2 (\alpha_s - \alpha) = \left(\frac{1}{2} r_1 + r_2 \right) (\alpha_s - \alpha). \quad (15)$$

Стоит отметить, что при выводе уравнения (9) не было сделано никаких предположений о механизме протекания процесса обмена кислорода. Использовались лишь представления о вероятности обмена одного или двух атомов молекулы кислорода с поверхностью твердого тела. Несложно заметить, сравнивая уравнения (15) и (9), что скорость межфазного обмена задается в общем случае следующим соотношением:

$$r_H = \frac{1}{2}r_1 + r_2. \quad (16)$$

Для переменных X , Y и Z кинетические уравнения можно записать в форме:

$$\begin{cases} \dot{X} = \dot{C}_{32} - \dot{C}_{32}^\infty = \dot{C}_{32} - \frac{d}{dt}((1-\alpha)^2) = \dot{C}_{32} + 2(1-\alpha)\dot{\alpha} \\ \dot{Y} = \dot{C}_{34}^\infty - \dot{C}_{34} = \frac{d}{dt}(2\alpha(1-\alpha)) - \dot{C}_{34} = 2\dot{\alpha}(1-2\alpha) - \dot{C}_{34}, \\ \dot{Z} = \dot{C}_{36} - \dot{C}_{36}^\infty = \dot{C}_{36} - \frac{d}{dt}(\alpha^2) = \dot{C}_{36} - 2\alpha\dot{\alpha} \end{cases} \quad (17)$$

где

$$\begin{aligned} \dot{C}_{32} &= r_0 \left((1-\alpha)^2 - C_{32} \right) + r_1 \left((1-\alpha)(1-\alpha_s) - C_{32} \right) + r_2 \left((1-\alpha_s)^2 - C_{32} \right), \\ \dot{C}_{34} &= r_0 \left(2\alpha(1-\alpha) - C_{34} \right) + r_1 \left(\alpha_s(1-\alpha) + \alpha(1-\alpha_s) - C_{34} \right) + \\ &+ r_2 \left(2\alpha_s(1-\alpha_s) - C_{34} \right), \\ \dot{C}_{36} &= r_0 \left(\alpha^2 - C_{36} \right) + r_1 \left(\alpha\alpha_s - C_{36} \right) + r_2 \left(\alpha_s^2 - C_{36} \right). \end{aligned}$$

После несложных преобразований системы уравнений (17) получим:

$$\begin{cases} \dot{X} = (r_0 + r_1 + r_2) \left((1-\alpha)^2 - C_{32} \right) + r_2 (\alpha_s - \alpha)^2 \\ \dot{Y} = -(r_0 + r_1 + r_2) \left(2\alpha(1-\alpha) - C_{34} \right) + 2r_2 (\alpha_s - \alpha)^2. \\ \dot{Z} = (r_0 + r_1 + r_2) (\alpha^2 - C_{36}) + r_2 (\alpha_s - \alpha)^2 \end{cases} \quad (18)$$

Введя следующее обозначение для суммы скоростей трех типов обмена

$$r = r_0 + r_1 + r_2, \quad (19)$$

получим систему следующих кинетических уравнений:

$$\begin{cases} \dot{X} = -rX + r_2(\alpha_s - \alpha)^2 \\ \dot{Y} = -rY + 2r_2(\alpha_s - \alpha)^2 \\ \dot{Z} = -rZ + r_2(\alpha_s - \alpha)^2 \end{cases} \quad (20)$$

Видно, что кинетика перераспределения изотопа, приводящая к восстановлению равновесия реакции (1), описывается с помощью величин X , Y и Z . В кинетические уравнения для этих величин входят два параметра: общая скорость обмена r и скорость обмена r_2 -типа.

Таким образом, для полного описания механизма перемешивания изотопа в системе «двухатомный газ (кислород) — твердое тело» необходимо и достаточно всего двух кинетических уравнений. Одно из них записывается относительно доли изотопа кислорода ^{18}O в газовой фазе α , другое — относительно изменения концентрации молекулы кислорода выбранного изотопного состава по сравнению с равновесной (для переменной X , Y или Z), например:

$$\begin{cases} \dot{\alpha} = r_H(\alpha_s - \alpha) \\ \dot{Z} = -rZ + r_2(\alpha_s - \alpha)^2 \end{cases} \quad (21)$$

В систему уравнений (21) входят три кинетических параметра — r_H , r и r_2 , которые полностью описывают кинетику перемешивания изотопа. Используя соотношения (16) и (19), можно найти оставшиеся параметры r_0 и r_1 .

Исходя из формулировки, три типа обмена кислорода отличаются количеством кислорода твердого тела, участвующим в одном элементарном акте обмена. Покажем, что выделенные три типа обмена кинетически так же различимы и могут быть описаны набором из трех кинетических параметров (табл. 2). Для этого рассмотрим два типа исходных изотопных смесей кислорода: равновесную и неравновесную. Математически равновесной смеси соответствует выполнение условия (6) для константы равновесия реакции (1). Чтобы показать кинетику перераспределения изотопа в системе «твердое тело — газовая фаза», необходимо проинтегрировать

систему дифференциальных уравнений (21). Зададим для этого начальные условия. Для равновесной изотопной смеси начальные условия будут иметь следующий вид:

$$\begin{cases} \alpha(t=0) = \alpha^\circ \\ Z(t=0) = 0 \end{cases} \quad (22)$$

Очевидно, что для неравновесной изотопной смеси начальные условия будут отличаться для переменных X , Y или Z , ведь в момент времени $t = 0$ концентрации всех изотопных молекул отличаются от равновесных, поэтому значения переменных X , Y или Z отличны от нуля:

$$\begin{cases} \alpha(t=0) = \alpha^\circ \\ Z(t=0) = Z^\circ \end{cases} \quad (23)$$

Таблица 2

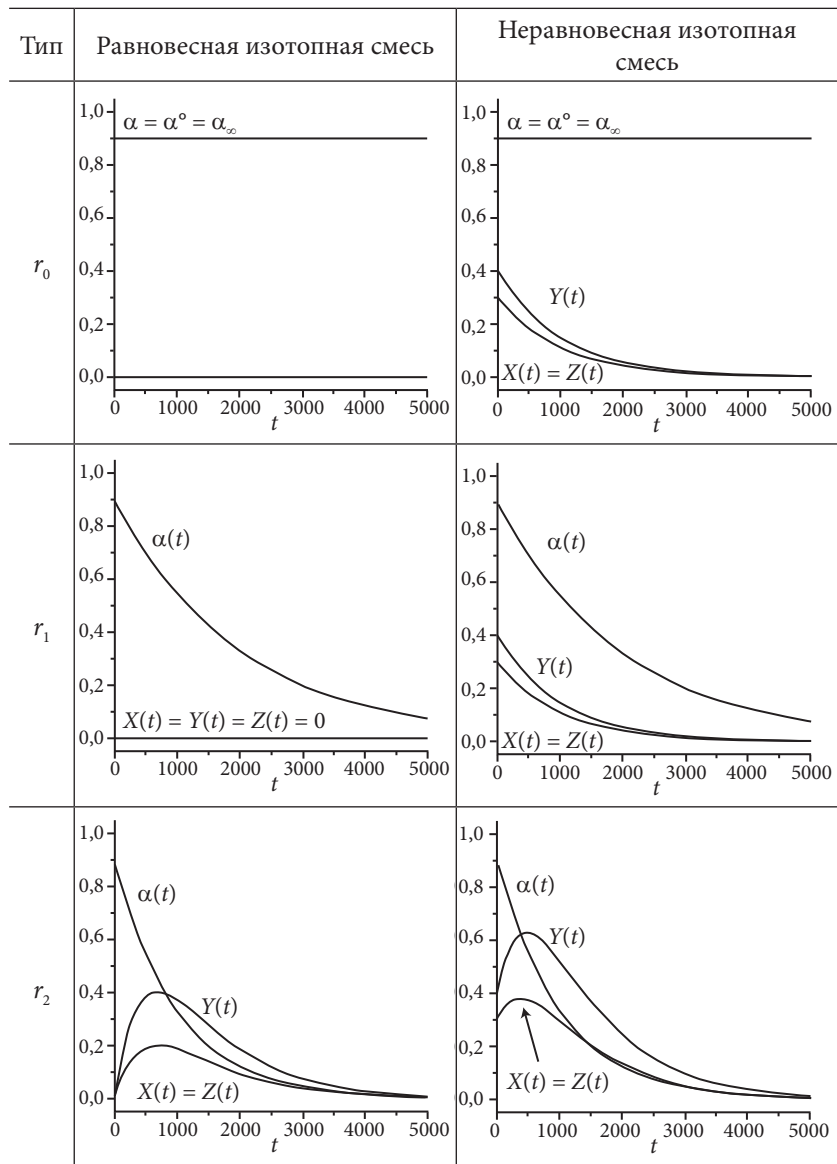
Значения кинетических параметров, соответствующие трем типам обмена в системе «двухатомный газ (кислород) — твердое тело»

Кинетический параметр	Значения для трех типов обмена		
	r_0 -тип	r_1 -тип	r_2 -тип
r_H	0	$\frac{1}{2} r_1$	r_2
r	r_0	r_1	r_2
r_0	r_0	0	0
r_1	0	r_1	0
r_2	0	0	r_2

В табл. 3 представлен вид зависимостей переменных α и Z от времени для трех типов обмена в условиях работы с равновесной и неравновесной газовой смесью.

Из приведенных данных следует, что для любой изотопной газовой смеси (равновесной или неравновесной) три типа обмена кислорода являются кинетически различимыми, поскольку имеют разный вид зависимостей от времени доли изотопа ^{18}O в газовой фазе и параметров X , Y и Z . Наиболее информативной с точки зре-

Зависимости от времени доли изотопа ^{18}O в газовой фазе
и параметров X , Y и Z для трех типов обмена кислорода



ния эксперимента является неравновесная изотопная смесь, поскольку она позволяет получить кинетические параметры для всех трех типов обмена кислорода. Безусловно, приведенные зависимости описывают лишь некоторые идеализированные случаи. На практике, как правило, проявляются все три типа обмена, и можно говорить лишь о виде зависимостей от времени переменных α и, например, Y о том, какой из трех типов обмена кислорода доминирует.

Механизмы перераспределения изотопа для двухатомных гомоатомных молекул впервые были предложены для реакции низкотемпературной конверсии в системе орто- и параводорода [45]. К ним относится механизм *Бонхоффера — Фаркаша* (механизм диссоциативной адсорбции) и механизм *Илея — Ридила*, протекающий через четырехцентровой комплекс на поверхности твердого катализатора. Развитие теоретических представлений привело к созданию моделей, позволяющих рассчитать вклады всех трех типов обмена для сложных механизмов, которым будет посвящен соответствующий раздел. Существенный вклад в решение данной задачи внесли отечественные ученые В. С. Музыкантов с соавторами [8; 33; 46] и А. Н. Езин с соавторами [46; 47].

Здесь еще раз отметим, что при выводе системы уравнений (21) мы не использовали никаких представлений о механизме обмена двухатомной молекулы газовой фазы с твердым телом. Как будет показано далее, любой набор элементарных стадий с точки зрения изотопного перемешивания будет описываться системой уравнений (21), а кинетические параметры будут выражаться через скорости этих элементарных стадий.

1.4. Вероятностная модель перераспределения изотопа

Параллельно с подходом В. С. Музыкантова с соавторами существует подход, основанный на понятии вероятности обмена адсорбированной частицы с поверхностью оксида, впервые предложенный К. Клиром с соавторами [40]. Оба подхода приводят к одинаковым кинетическим соотношениям. В принципе, можно было бы ограничиться рассмотрением математического аппарата,

предложенного В. С. Музыкантовым с соавторами. Однако подход К. Клира с соавторами позволяет некоторым формально вводимым величинам при выводе кинетических уравнений с помощью подхода, предложенного В. С. Музыкантовым, придать определенный физический смысл.

Рассмотрим процесс адсорбции двухатомной молекулы (кислорода) на поверхности твердого тела (например, оксида). Введем доли изотопа кислорода ^{18}O для каждого из двух атомов на поверхности оксида, образовавшихся после адсорбции двухатомной молекулы кислорода: α_1 и α_2 , соответственно. Обозначим как p_1 и p_2 вероятности обмена каждого из этих двух атомов на поверхности оксида. В условиях адсорбционно-десорбционного равновесия доля изотопа будет связана с вероятностью обмена условием материального баланса:

$$\begin{cases} \alpha_1 = p_1 \alpha_s + (1 - p_1) \alpha \\ \alpha_2 = p_2 \alpha_s + (1 - p_2) \alpha \end{cases}, \quad (24)$$

где для α_s и α сохранены ранее введенные обозначения.

Система кинетических уравнений относительно доли изотопа кислорода в газовой фазе и для параметра Z будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{cases} \dot{\alpha} = r_a \left(\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} - \alpha \right), \\ \dot{Z} = r_a (\alpha_1 \alpha_2 - C_{36}) \end{cases}, \quad (25)$$

где r_a — скорость адсорбции молекулы кислорода. Выражая доли α_1 и α_2 через вероятности p_1 и p_2 , согласно (1.24), получим:

$$\begin{cases} \dot{\alpha} = r_a \left(\frac{p_1 + p_2}{2} \right) (\alpha_s - \alpha) \\ \dot{Z} = -r_a Z + r_a p_1 p_2 (\alpha_s - \alpha)^2 \end{cases}. \quad (26)$$

Сравнивая (26) и (21), нетрудно показать с учетом (16) и (19), что соблюдаются следующие соотношения:

$$\left\{ \begin{array}{l} r_H = r_a \left(\frac{p_1 + p_2}{2} \right) \\ r = r_a \\ r_0 = r_a (1 - p_1)(1 - p_2) \\ r_1 = r_a [p_1(1 - p_2) + p_2(1 - p_1)] \\ r_2 = r_a p_1 p_2 \end{array} \right. \quad (27)$$

При этом r_0 -тип обмена будет наблюдаться при $p_1 = p_2 = 0$ (то есть когда ни один атом не обменивался с кислородом поверхности оксида); r_1 -тип обмена будет наблюдаться, если $(p_1, p_2) = (0, 1)$ или $(1, 0)$, что соответствует участию в межфазном обмене только одного из двух атомов на поверхности оксида в одном элементарном акте; r_2 -типу будет отвечать условие $(p_1, p_2) = (1, 1)$, когда в межфазном обмене участвуют оба атома.

Если в рассматриваемой системе «двухатомный газ (кислород) — оксид» обмен кислорода осуществляется параллельно по всем трем типам, то систему уравнений (1.26) необходимо переписать в форме:

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{\alpha} = r_0 \left(\frac{p_1 + p_2}{2} \right) (\alpha_s - \alpha) + r_1 \left(\frac{p_3 + p_4}{2} \right) (\alpha_s - \alpha) + r_2 \left(\frac{p_5 + p_6}{2} \right) (\alpha_s - \alpha), \\ \dot{Z} = -(r_0 + r_1 + r_2)Z + (r_0 p_1 p_2 + r_1 p_3 p_4 + r_2 p_5 p_6) (\alpha_s - \alpha)^2 \end{array} \right. \quad (28)$$

где набор параметров $\{p_i\}$ соответствует вероятностям межфазного обмена адаомов кислорода. Система уравнений (28) легко преобразуется к уже известному нам виду (21), полагая, что $p_1 = p_2 = 0$; $(p_3, p_4) = (0, 1)$ или $(1, 0)$; $p_5 = p_6 = 1$, что соотносится с изначальной формулировкой трех типов обмена.

1.5. Двухступенчатые модели изотопного перемешивания

Наиболее популярными в литературе являются двухступенчатые механизмы обмена, включающие две последовательные стадии. Впервые упоминание о двухступенчатом механизме, включающем стадию диссоциативной адсорбции по r_1 -типу и стадию обмена между формами на поверхности, можно найти в работе В. С. Музыкантова, хотя и в неявном виде [33].

Двухступенчатые модели или механизмы для описания кинетики изотопного перераспределения в системе «газообразный кислород — оксид» получили популярность благодаря работам ученых из Нидерландов [25; 48–51]. Суть данных моделей заключается в наложении ограничений на задаваемые три кинетических параметра (r_{1p} , r и r_2), характеризующих кинетику изотопного перемешивания.

Необходимость работы коллег из Голландии с двухступенчатыми моделями, по-видимому, обусловлена особенностями экспериментальной установки и импульсной методики изотопного обмена [49], не позволяющей регистрировать кинетику процесса уравнивания в изобарно-изотермических условиях. Последнее методическое ограничение заключается в возможности с помощью импульсной методики получать только лишь экспериментальные зависимости равновесных концентраций трех изотопных форм молекулярного кислорода от температуры, минуя запись самой кинетики изотопного перемешивания. Таким образом, начальный участок кинетики, на котором как раз и наблюдаются кинетически различимые особенности трех типов обмена, остается за кадром импульсной методики, как в случае большинства других разновидностей метода изотопного обмена, в которых отсутствуют временные зависимости изотопного состава газовой фазы [36]. Поэтому авторы импульсной методики [49] были вынуждены искусственно наложить ограничения на рассчитываемые кинетические параметры (линейно связать два из трех параметров) для возможности однозначной обработки данных.

Стоит отметить, что накладываемые ограничения базируются на достаточно большом опыте работы с оксидными материалами, накопленном задолго до появления двухступенчатых моделей. Здесь можно кратко сформулировать основные положения, необходимые

для определения двухступенчатых механизмов: во-первых, при высоких температурах процесс обмена протекает преимущественно по механизму *диссоциативной адсорбции*; во-вторых, частицы на поверхности делятся на две группы: с меньшей энергией связи — *адатомы*, а с большей — *инкорпорированные частицы*, находящиеся уже в составе решетки оксида.

Логика рассуждений при формулировке двухступенчатых моделей может основываться на математическом аппарате модели К. Клира с соавторами [40]. В системе «кислород газовой фазы — оксид» рассматриваются две последовательные стадии. Первая из них — процесс диссоциативной адсорбции двухатомной молекулы кислорода на поверхности оксида. Вторая — стадия инкорпорирования (рис. 1). Для каждого из двух адсорбированных атомов кислорода на поверхности оксида вводятся две, в общем случае неравные, вероятности инкорпорирования p_1 и p_2 . Это является общим с моделью К. Клира с соавторами [Там же]. Отличия заключаются в ограничении возможных значений, которые могут принимать p_1 и p_2 .

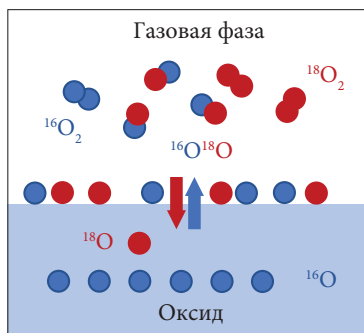


Рис. 1. Схема двухступенчатого механизма

Рассмотрим два варианта двухступенчатого механизма [25]. Первый вариант соответствует набору параметров $p_1 = p_2 = p$. Такой процесс может быть выражен следующими реакциями:



где индекс «а» относится к адатому кислорода, r_a и r_i — скорости реакций (29) и (30), соответственно. Непомеченный атом кислорода в составе молекулы без индекса может относиться к любому из изотопов.

Условие стационарности для первого варианта двухступенчатого механизма выглядит следующим образом:

$$\alpha_1 = \alpha_2 = p\alpha_s + (1-p)\alpha, \quad (31)$$

для α_1 и α_2 сохранены обозначения модели К. Клира с соавторами. Несложно показать, что система уравнений (1.21) для первого варианта двухступенчатой модели выглядит так:

$$\begin{cases} \dot{\alpha} = r_a p (\alpha_s - \alpha) \\ \dot{Z} = -r_a Z + r_a p^2 (\alpha_s - \alpha)^2 \end{cases} \quad (32)$$

откуда следует набор кинетических параметров:

$$\begin{cases} r_H = r_a p \\ r = r_a \\ r_0 = r_a (1-p)^2 \\ r_1 = 2r_a p(1-p) \\ r_2 = r_a p^2 \end{cases} \quad (33)$$

В условиях адсорбционно-десорбционного равновесия адатом кислорода на поверхности оксида десорбируется с вероятностью $(1-p)$, которая пропорциональна скорости десорбции, равной скорости адсорбции. Вероятность инкорпорирования p пропорциональна скорости реакции инкорпорирования (30). При этом общее количество событий в единицу времени составляет сумма скоростей десорбции (или адсорбции) и инкорпорирования:

$$\begin{cases} 1-p = \frac{r_a}{r_a + r_i} \\ p = \frac{r_i}{r_a + r_i} \end{cases} \quad (34)$$

Из полученных соотношений легко, зная скорости трех типов обмена, рассчитать скорости стадий двухступенчатой модели:

$$\begin{cases} r_a = r \\ r_i = \frac{r_H r}{r - r_H} \end{cases} \quad (35)$$

Необходимо отметить, что уравнение связи кинетических параметров r_H , r и r_2 , легко получить из соотношений (33):

$$r_1 = 2\sqrt{r_0 r_2}. \quad (36)$$

Соотношение (36) позволяет использовать лишь два кинетических параметра для расчета скоростей отдельных стадий процесса, например, r_H и r , или r и r_2 :

$$\begin{cases} r_a = r \\ r_i = \frac{r(r_2 + \sqrt{r r_2})}{r - r_2} \end{cases} \quad (37)$$

Второй вариант двухступенчатого механизма соответствует набору параметров $(p_1, p_2) = (p', 1)$ или $(1, p')$. Такой процесс может быть выражен следующими реакциями:



где r_{as} и r_i — скорости реакций (38) и (39), соответственно. Этот вариант двухступенчатой модели впервые и был рассмотрен В. С. Музыкантовым в 1987 г. [33].

Второй вариант двухступенчатой модели отличается от первого тем, что один из атомов кислорода сразу же оказывается в составе решетки оксида, что соответствует механизму адсорбции r_1 -типа. Кинетические уравнения для второго варианта модели имеют следующий вид:

$$\begin{cases} \dot{\alpha} = r_{as} \left(\frac{1+p'}{2} \right) (\alpha_s - \alpha) \\ \dot{Z} = -r_{as} Z + r_{as} p' (\alpha_s - \alpha)^2 \end{cases}, \quad (40)$$

принимая во внимание условие стационарности, записанное в форме (31). Кинетические параметры будут иметь следующие выражения:

$$\begin{cases} r_H = r_{as} \left(\frac{1+p'}{2} \right) \\ r = r_{as} \\ r_0 = 0 \\ r_1 = r_{as} (1 - p') \\ r_2 = r_{as} p' \end{cases}. \quad (41)$$

В случае второго варианта двухступенчатой модели уравнение связи кинетических параметров более очевидно и соответствует $r_0 = 0$, а вероятности десорбции адатома $(1 - p')$ и инкорпорирования p' равны:

$$\begin{cases} 1 - p' = \frac{\frac{1}{2} r_{as}}{\frac{1}{2} r_a + r_i} \\ p' = \frac{r_i}{\frac{1}{2} r_a + r_i} \end{cases}. \quad (42)$$

Из приведенных соотношений (41) и (42) видно, что для описания кинетики перераспределения изотопа, как и в случае с первым вариантом двухступенчатой модели, достаточно всего двух кинетических параметров.

2. МЕХАНИЗМЫ ОБМЕНА КИСЛОРОДА В СИСТЕМЕ «ОКСИД – ГАЗ»

2.1. Основной подход к анализу

Рассмотрим результаты разработки нами ряда кинетических моделей для описания кинетики изотопного обмена кислорода в системе «газообразный кислород — оксид». К таковым относятся 1) модель для ряда последовательных стадий (разд. 2.4); 2) модель с учетом функции распределения скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования (разд. 2.8); 3) модель для механизма обмена газообразного кислорода с композиционными материалами (разд. 2.9).

Все кинетические уравнения получены с помощью подхода, предложенного В. С. Музыкантовым для вывода кинетических соотношений при помощи механизма диссоциативной адсорбции [34]. С применением подхода, основанного на применении теории графов, возможен вывод кинетических соотношений для любого механизма обмена изотопами кислорода с поверхностью твердого тела (оксида).

До настоящего момента мы рассматривали кинетику изотопного перемешивания без отнесения к конкретному механизму обмена кислорода. В данном разделе рассмотрим механизм взаимодействия кислорода с поверхностью твердого тела (оксида) на уровне элементарных стадий массопереноса. Сразу необходимо оговориться,

что сам процесс обмена, помимо процесса массопереноса, включает в себя также процесс переноса заряда. К сожалению, методики изотопного обмена не несут прямой информации о переносе заряда. Предположения о влиянии электронной подсистемы могут быть сделаны на основе анализа зависимостей кинетических параметров от давления кислорода и температуры, что будет показано на некоторых примерах в последующих главах.

Для того, чтобы сформулировать основные положения подхода, который может применяться для анализа процессов массопереноса в любой системе с любым количеством изотопных переменных, нам необходимо сделать ряд начальных приближений.

Первое приближение основывается на пренебрежении процессом диффузии в газовой фазе. В методике изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы это достигается принудительной циркуляцией изотопной газовой смеси по замкнутому газовому контуру с помощью циркуляционного насоса.

Поверхность твердого тела рассматривается как однородная, если специально не оговорено обратного, что позволяет пренебрегать влиянием неоднородности поверхности на скорость отдельных актов взаимодействия с молекулами газовой фазы. В процессе изотопного уравнивания соблюдается условие адсорбционно-десорбционного равновесия, что позволяет использовать условие стационарности при выводе кинетических уравнений. В газовой фазе рассматриваются двухатомные частицы O_2 . На поверхности твердого тела (оксида) в общем случае рассматриваются как двухатомные, так и одноатомные частицы. При этом стоит учитывать, что эти двух- и одноатомные «промежуточные» частицы могут представлять собой различные двух- ($Me - O$), трех- ($Me - O - O$, $Me \triangleleft \overset{O}{O}$) или четырехцентровые комплексы ($Me - O - O - Me$) на поверхности твердого тела, которые в общем случае могут иметь различные заряды [52].

При выводе кинетических уравнений может быть использован формальнокинетический подход, в котором кинетические уравнения выводятся на основе закона действующих масс. Этот закон позволяет связать скорости элементарных стадий рассматривае-

мого механизма с концентрациями участвующих в нем реагентов, частиц и т. п.

Для процессов, протекающих в условиях равновесия, формальнокинетический подход приводит к необходимости записи условия стационарности, или в случае с изотопом, по терминологии В. С. Музыкантова, *условия изотопной квазистационарности* (УИК) [29–32]. Наиболее простой способ для вывода кинетических уравнений возможен с использованием *теории графов* [53].

В общем случае каждому участвующему в рассматриваемом процессе компоненту или частице соответствует *вершина графа*. Количество вершин графа определяется количеством частиц, которые участвуют в процессе. Вершины графа могут быть соединены *ребрами*. Каждое ребро соответствует процессу переноса частиц из одной формы в другую. *Вес ребра* будет определяться суммой скоростей элементарных актов переноса частиц, умноженных на *атомности переноса*. Под атомностью переноса понимается количество атомов, переносимых в единицу времени в результате элементарного акта. Например, реакции инкорпорирования (30) будет соответствовать простейший граф, состоящий из двух вершин, соединенных одним ребром с весом, равным скорости реакции инкорпорирования (рис. 2).

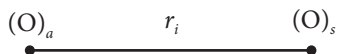
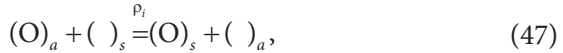


Рис. 2. Граф переноса атомов для стадии инкорпорирования

В общем случае для сложных механизмов, в которых участвует большое количество «промежуточных» частиц, граф переноса атомов может иметь довольно сложный вид. Более того, может существовать довольно большое количество вариантов изображения данного графа. Например, для механизма обмена, включающего стадии молекулярной адсорбции (43), диссоциативной адсорбции (44) и (45), диссоциации (46) и инкорпорирования (47):





где $(\)_a$ — соответствует месту адсорбции, $(\)_s$ — вакансии кислорода на поверхности, $(\text{O}_2)_a$ — двухатомной частице, а $(\text{O})_a$ — одноатомной частице на поверхности твердого тела (оксида). Буквой ρ обозначены скорости соответствующих элементарных актов. Граф переноса атомов можно нарисовать, как минимум, двумя способами (рис. 3).

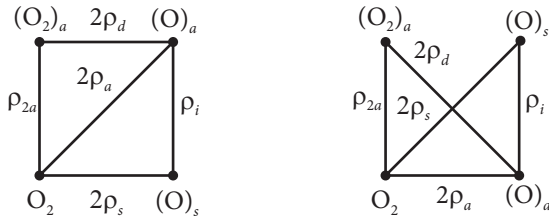


Рис. 3. Граф переноса атома для механизма, описываемого набором элементарных стадий (43)–(46):
 a — первый вариант; b — второй вариант

Стоит обратить внимание на то, что буква ρ использована для того, чтобы отличить скорости элементарных актов от скоростей реакций изотопного перемешивания, обозначаемых буквой r . В ряде случаев они могут быть тождественны, как например для двухступенчатых моделей, где скорость реакции обмена между формами (30) совпадает со скоростью реакции инкорпорирования (47), но в общем случае такого соответствия не наблюдается.

Исходя из возможности различных вариантов изображения графов переноса атомов возникает вопрос, как отличить тождественные механизмы массопереноса. Для этого в теории графов вводится понятие *матрицы смежности*. В нашем случае матрица смежности графа переноса атомов представляет собой квадратную матрицу A размером $K \times K$, где K — число различных типов частиц, участвующих в процессе. Для примера, приведенного на рис. 3, $K = 4$. Каждому ненулевому элементу матрицы смежности соответствует число, равное весу соответствующего ребра графа переноса атомов. Таким образом, механизм, изображенным с помощью двух графов переноса атомов на рис. 3 (*а*, *б*), будет соответствовать следующая матрица смежности:

$$A = \begin{pmatrix} 0 & \rho_{2a} & 2\rho_a & 2\rho_s \\ \rho_{2a} & 0 & 2\rho_d & 0 \\ 2\rho_a & 2\rho_d & 0 & \rho_i \\ 2\rho_s & 0 & \rho_i & 0 \end{pmatrix}. \quad (48)$$

Отметим, что матрица смежности здесь бинарная, то есть элементы главной диагонали являются нулевыми, так как соответствуют переносу частиц из одной формы в точно такую же и отсутствию петель на графе переноса атомов. Из определения матрицы смежности можно прийти к выводу, что одинаковым механизмам массопереноса (набору элементарных актов) соответствуют *изоморфные* матрицы смежности. Это означает, что существует такая *перестановочная* матрица T для двух матриц смежности A_1 и A_2 , что выполняется условие:

$$TA_1T^{-1} = A_2, \quad (49)$$

где T^{-1} — обратная матрица.

Для проверки условия изоморфности матриц смежности различных графов переноса атомов используют понятие инварианта матрицы. В нашем случае ряд важных положений можно получить, используя в качестве инварианта *спектральное разложение* матрицы смежности. Оно может использоваться для нахождения собственных

значений и собственных векторов матрицы смежности, которые задаются следующим уравнением:

$$V \Lambda V^{-1} = A, \quad (50)$$

где V — матрица, столбцы которой являются ортонормированными собственными векторами матрицы A ; Λ — диагональная матрица с собственными значениями $\{\lambda_k\}$, расположенными на главной диагонали.

В общем случае из определения видно, что количество собственных значений матрицы смежности равно количеству различного типа частиц K , участвующих в рассматриваемом кинетическом процессе. При этом количество уравнений элементарных актов можно записать в общем случае не равным количеству частиц K . На языке графов это означает, что количество ребер графа в общем случае не равно числу вершин. Например, для механизма, задаваемого матрицей смежности (48), количество элементарных стадий — пять, а количество различного типа частиц $K = 4$.

Количество собственных значений матрицы смежности показывает количество кинетических параметров, необходимых для описания рассматриваемого механизма. В общем случае количество собственных значений не может быть больше K . Так, для матрицы смежности (48) количество собственных значений равно четырем и совпадает с количеством частиц различного типа, участвующих в элементарных актах (43)–(47) рассматриваемого механизма. При этом число элементарных актов равно пяти. Это означает, что для того, чтобы однозначно описать кинетику массопереноса для данного механизма, необходимо задать дополнительно условие, связывающее как минимум две величины скорости элементарных актов, например $\rho_a = \rho_s$. Еще более простым вариантом является обращение в нуль скорости одного из процессов (43)–(47), что равносильно исключению из рассмотрения одной из стадий рассматриваемого механизма и удалению соответствующего ребра графа переноса атомов.

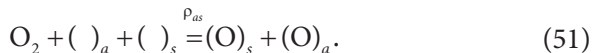
Таким образом, на примере механизма (43)–(47) мы показали математический аппарат для анализа кинетики массопереноса в процессе обмена кислорода газовой фазы с твердым телом (оксидом).

Изложенный подход будет использован для анализа различных механизмов. На его основе будут показаны преимущества и недостатки метода изотопного обмена кислорода, сформулированы ограничения для анализа сложных многостадийных механизмов, связанные с явлением дискриминации промежуточных частиц.

С помощью данного подхода возможна классификация механизмов обмена двухатомного газа с поверхностью твердого тела. Начнем анализ с одностадийных механизмов обмена кислорода (разд. 2.2) и механизма диссоциативной адсорбции (разд. 2.3) в том виде, как он был сформулирован В.С. Музыкантовым [34]. Затем будут рассмотрены более сложные механизмы с рядом последовательных стадий (разд. 2.4–2.6) и параллельными стадиями адсорбции и инкорпорирования (разд. 2.7–2.8). Завершим рассмотрение механизмов наиболее общей моделью, с помощью которой возможно описание механизма обмена, включающего множество как параллельных, так и последовательных стадий (разд. 2.9).

2.2. Одностадийные механизмы обмена кислорода

Наиболее простыми с точки зрения описания кинетики являются одностадийные механизмы. К таким одностадийным механизмам можно отнести элементарные акты диссоциативной адсорбции по r_0 -, r_1 - или r_2 -типу. Диссоциативную адсорбцию по r_0 - и r_2 -типу можно представить в форме уравнений (44) и (45), соответственно. Для диссоциативной адсорбции по r_1 -типу мы можем написать реакцию:



Для однозначного описания одностадийных механизмов необходим один кинетический параметр. Количество ненулевых собственных значений матриц смежности равно двум для каждого из механизмов. Собственные значения однозначно задаются одним кинетическим параметром с точностью до знака. Покажем это на примере r_1 -типа механизма. Матрица смежности данного

механизма $A(r_1)$, которому соответствует граф переноса атомов, представленный на рис. 4, имеет следующий вид:

$$A(r_1) = \rho_{as} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (52)$$

а диагональная матрица собственных значений $\Lambda(r_1)$ —

$$\Lambda(r_1) = \rho_{as} \begin{pmatrix} -\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \end{pmatrix}. \quad (53)$$

Из (53) видно, что количество ненулевых собственных значений равно двум для рассматриваемого одностадийного механизма диссоциативной адсорбции (51), что не совпадает с числом различного типа частиц $K = 3$.

Нетривиальные собственные значения однозначно задаются с помощью одного кинетического параметра ρ_{as} с точностью до знака.

Кинетика изотопного обмена кислорода рассматриваемого одностадийного механизма также описывается одним кинетическим параметром. Это означает, что из набора r_H , r и r_2 можно задать лишь один ненулевой параметр, который будет однозначно описывать поведение всей системы. Эта линейная связь выражается следующим соотношением:

$$r_H = \frac{1}{2}r = \frac{1}{2}r_1, \quad (54)$$

что следует из определения механизма по r_1 -типу (см. табл. 2) при $r_1 = \rho_{as}$.

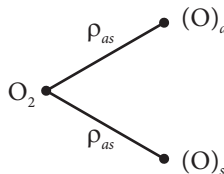


Рис. 4. Граф переноса атомов для механизма диссоциативной адсорбции кислорода по r_1 -типу (51)

Очевидно, что в оставшихся двух случаях одностадийных механизмов диссоциативной адсорбции будет выполняться равенство скоростей соответствующих типов обмена со скоростями элементарных актов: для r_0 -типа $r_0 = \rho_a$, и для r_2 -типа $r_2 = \rho_s$. Матрицы смежности и диагональные матрицы собственных значений для r_0 - и r_2 -механизмов диссоциативной адсорбции будут иметь одинаковый вид:

$$A(r_{0 \text{ или } 2}) = r_{0 \text{ или } 2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (55)$$

$$\Lambda(r_{0 \text{ или } 2}) = r_{0 \text{ или } 2} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (56)$$

Собственные значения также однозначно задаются с помощью одного кинетического параметра r с точностью до знака. Для описания кинетики изотопного обмена достаточно одного ненулевого кинетического параметра:

$$\begin{cases} r_H = 0 \\ r = r_0 \end{cases} \text{ для } r_0\text{-типа}, \quad (57)$$

$$r_H = r = r_2 \text{ для } r_2\text{-типа}. \quad (58)$$

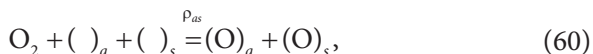
Таким образом, на примере простейших одностадийных механизмов мы показали, как можно использовать свойства матрицы смежности для определения количества линейно независимых кинетических параметров, необходимых для однозначного описания рассматриваемого механизма.

2.3. Механизм диссоциативной адсорбции кислорода

Сведения из литературы по исследованию кинетики изотопного обмена кислорода газовой фазы с оксидными материалами при высоких температурах показывают, что процессы обмена кислорода с поверхностью оксидных материалов в данных условиях протекают преимущественно по механизму диссоциативной адсорбции

[11; 54; 55]. Этот факт заставляет уделить особое внимание механизму диссоциативной адсорбции кислорода, включающему ряд параллельных и/или последовательных стадий, с точки зрения описанного подхода.

Полная формулировка механизма диссоциативной адсорбции кислорода, согласно В. С. Музыкантову [33], задается тремя элементарными актами диссоциативной адсорбции по r_0 -, r_1 - и r_2 -типу и стадией обмена между формами кислорода на поверхности (инкорпорирования):



Граф переноса атомов представлен на рис. 5. Ему соответствует матрица смежности A_{da} :

$$A_{da} = \begin{pmatrix} 0 & 2\rho_a + \rho_{as} & \rho_{as} + 2\rho_s \\ 2\rho_a + \rho_{as} & 0 & \rho_i \\ \rho_{as} + 2\rho_s & \rho_i & 0 \end{pmatrix}. \quad (63)$$

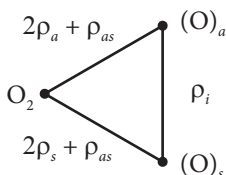


Рис. 5. Граф переноса атома для механизма диссоциативной адсорбции

Для вывода уравнений, описывающих кинетику изотопного обмена кислорода, необходимо записать систему кинетических уравнений (21):

$$\begin{cases} \dot{\alpha} = \rho_a(\alpha_a - \alpha) + \rho_{as}(\frac{1}{2}\alpha_a + \frac{1}{2}\alpha_s - \alpha) + \rho_s(\alpha_s - \alpha) \\ \dot{Z} = \rho_a(\alpha_a^2 - C_{36}) + \rho_{as}(\alpha_a\alpha_s - C_{36}) + \rho_s(\alpha_s^2 - C_{36}) - 2\alpha\dot{\alpha} \end{cases} \quad (64)$$

В условиях адсорбционно-десорбционного равновесия также необходимо записать УИК для всех «промежуточных» частиц. К таким «промежуточным» частицам в механизме диссоциативной адсорбции относится адатом кислорода (O_a). УИК соответствует сумме всех входящих и выходящих потоков массы относительно вершины для адатома кислорода графа переноса атомов, равной нулю:

$$(2\rho_a + \rho_{as})(\alpha_a - \alpha) = \rho_i(\alpha_s - \alpha_a). \quad (65)$$

Аналогом УИК (65) являются *правила Кирхгоффа* в теории электрических цепей, где для каждого из узлов электрической цепи алгебраическая сумма токов приравнивается к нулю. Используя УИК (65), найдем α_a , долю изотопа кислорода ^{18}O для адатомов:

$$\alpha_a = \alpha + \varphi(\alpha_s - \alpha), \quad (66)$$

где

$$\varphi = \frac{\rho_i}{2\rho_a + \rho_{as} + \rho_i} = \frac{\alpha_a - \alpha}{\alpha_s - \alpha}. \quad (67)$$

Подставляя (66) и (67) в систему уравнений (64), получим:

$$\begin{cases} \dot{\alpha} = (\varphi\rho_a + \frac{1}{2}(1+\varphi)\rho_{as} + \rho_s)(\alpha_s - \alpha) \\ \dot{Z} = -(\rho_a + \rho_{as} + \rho_s)Z + (\varphi^2\rho_a + \varphi\rho_{as} + \rho_s)(\alpha_s - \alpha)^2 \end{cases} \quad (68)$$

откуда, сравнивая с (21), (19) и (16), легко получим следующие соотношения между кинетическими параметрами изотопного перемешивания и скоростями элементарных актов:

$$\begin{cases} r_H = \phi \rho_a + \frac{1}{2}(1+\phi)\rho_{as} + \rho_s \\ r = \rho_a + \rho_{as} + \rho_s \\ r_0 = (1-\phi)^2 \rho_a \\ r_1 = (1-\phi)(2\phi \rho_a + \rho_{as}) \\ r_2 = \phi^2 \rho_a + \phi \rho_{as} + \rho_s \end{cases} \quad (69)$$

Из кинетики изотопного обмена кислорода могут быть рассчитаны кинетические параметры изотопного перемешивания (r_H , r и r_2). В системе уравнений (69) четыре неизвестных параметра: ρ_a , ρ_{as} , ρ_s и ϕ . Количество линейно независимых уравнений в (69) может быть не более трех, что соответствует трем неравным и ненулевым собственным значениям $\{\lambda_i\}$ матрицы смежности графа переноса атомов для рассматриваемого механизма:

$$\Lambda_{da} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}. \quad (70)$$

Полученный результат означает, что при описании массопереноса в системе, соответствующей графу переноса атомов на рис. 1.5, запись четырех отдельных стадий процесса (59)–(62) избыточна для однозначного определения системы. Поэтому при решении системы уравнений (69) относительно скоростей элементарных актов мы должны записать как минимум еще одно уравнение, однозначно задающее одну из неизвестных четырех скоростей через другие. В простейшем случае это может быть равенство нулю одной из скоростей. Так, например, при $\rho_s = 0$ мы получим модель для трех параллельных стадий диссоциативной адсорбции r_0 -, r_1 - и r_2 -типа, где константы изотопного перемешивания по трем типам будут совпадать с соответствующими скоростями элементарных актов.

Более интересную модель можно получить, полагая $\rho_{as} = 0$. В этом случае мы будем иметь дело с процессом, включающим в себя две параллельные стадии диссоциативной адсорбции кислорода (59) и (61) с участием атомов и прочно связанных частиц

кислорода на поверхности твердого тела соответственно, а также стадию обмена между этими двумя формами кислорода (62). В случае такого механизма скорости элементарных актов r_a , r_s и r_i будут однозначно определяться тремя кинетическими константами изотопного перемешивания r_H , r и r_2 согласно системе уравнений (69) при $\rho_{as} = 0$.

Более простым примером является механизм, включающий две стадии: диссоциативной адсорбции (59) и инкорпорирования (62). Этот случай очень похож на двухступенчатые механизмы, рассмотренные в предыдущем разделе. В случае двухстадийного механизма скорости элементарных актов ρ_a и ρ_i совпадают со скоростями реакций изотопного перемешивания двухступенчатого механизма с точностью до постоянного множителя, зависящего от того, сколько адсорбционных мест необходимо для адсорбции одной молекулы кислорода.

Вывести соотношения между параметрами изотопного перемешивания и скоростями элементарных актов (59) и (62) очень легко, используя соотношения (69), полагая, что $\rho_{as} = \rho_s = 0$:

$$\begin{cases} r_H = \varphi \rho_a \\ r = \rho_a \\ r_0 = (1 - \varphi)^2 \rho_a \\ r_1 = 2\varphi \rho_a (1 - \varphi) \\ r_2 = \varphi^2 \rho_a \end{cases}, \quad (71)$$

$$\text{где } \varphi = \frac{\rho_i}{2\rho_a + \rho_i} = \frac{\alpha_a - \alpha}{\alpha_s - \alpha}.$$

Наличие только двух ненулевых собственных значений матрицы смежности (70) для рассмотренного механизма, включающего две стадии (59) и (62), то есть $\lambda_2 = 0$, указывает на существование еще одного уравнения связи между скоростями r_1 -, r_0 - и r_2 -типов обмена, кроме очевидного (19). Можно показать из (71), что таким уравнением связи является (36).

Сравнивая (71) и (33), легко увидеть, что физический смысл безразмерного параметра ϕ соответствует вероятности инкорпорирования адатома кислорода ($\phi = p$).

Уравнение связи (36) может быть использовано как критерий в форме (72) для выбора более простой модели диссоциативной адсорбции при описании экспериментальных данных кинетики изотопного обмена кислорода:

$$\frac{2\sqrt{r_0 r_2}}{r_1} = 1 \quad \text{или} \quad \frac{r_2 r}{r_H^2} = 1. \quad (72)$$

Если условие (72) выполняется, то можно использовать двухступенчатую модель, поскольку независимыми являются только два параметра изотопного перемешивания, и, следовательно, только две скорости элементарных актов могут быть определены.

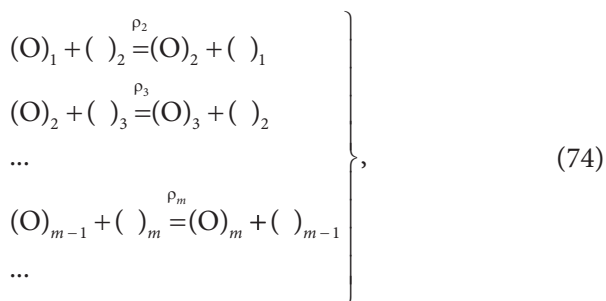
Если условие (72) не выполняется, то мы имеем три независимых параметра изотопного перемешивания (r_H , r и r_2), и необходимо использовать более сложную модель, одним из примеров которой является модель диссоциативной адсорбции, включающая две **параллельные стадии** диссоциативной адсорбции по r_0 - и r_2 -типу и стадию инкорпорирования.

В общем случае, если равенство (72) не выполняется, то мы можем записать как минимум три стадии, скорости которых будут выражаться через параметры изотопного перемешивания (r_H , r и r_2). Возможно ли в таком случае ввести в рассмотрение стадию переноса заряда? Это означает введение в рассмотрение нескольких промежуточных частиц. В следующем разделе покажем, что независимо от количества **последовательных стадий** с участием нескольких типов промежуточных частиц, в том числе и, например, при рассмотрении стадии переноса заряда как одной из последовательных стадий более сложного механизма, все эти механизмы будут неразличимы с точки зрения кинетики изотопного перемешивания в системе «газообразный кислород — оксид».

2.4. Механизмы с рядом последовательных стадий

На основе изложенного подхода к анализу кинетики изотопного перемешивания в системе «газообразный кислород — оксид» возможно исследование более общей модели, включающей ряд последовательных стадий. Рассмотрим задачу о возможности использования кинетических параметров изотопного перемешивания для анализа скоростей процессов, протекающих последовательно.

В общем виде на рис. 6 представлен граф переноса атомов для некоторого процесса, включающего начальную стадию адсорбции (73), ряд промежуточных стадий обмена между различными типами промежуточных частиц (74) и конечную стадию инкорпорирования (75):



где для удобства введены следующие обозначения: места адсорбции различного типа «промежуточных» частиц обозначены подстрочными индексами $()_m$; m — номер промежуточной частицы, количество которых равно n . Скорости последовательных стадий обмена, приводящих к образованию m -типа промежуточной частицы, обозначены как ρ_m .

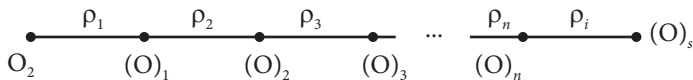


Рис. 6. Граф переноса атомов для последовательного процесса

УИК представляет собой следующую систему уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_1(\alpha_1 - \alpha) = \rho_2(\alpha_2 - \alpha_1) \\ \rho_2(\alpha_2 - \alpha_1) = \rho_3(\alpha_3 - \alpha_2) \\ \rho_3(\alpha_3 - \alpha_2) = \rho_4(\alpha_4 - \alpha_3) \\ \dots \\ \rho_m(\alpha_m - \alpha_{m-1}) = \rho_{m+1}(\alpha_{m+1} - \alpha_m) \\ \dots \\ \rho_n(\alpha_n - \alpha_{n-1}) = \rho_i(\alpha_s - \alpha_n) \end{array} \right. , \quad (76)$$

где α_m обозначены доли изотопа кислорода ^{18}O среди соответствующих частиц m -типа. Для решения системы уравнений (76) сделаем следующую замену переменных:

$$\alpha_m - \alpha = \varphi_m(\alpha_s - \alpha). \quad (77)$$

Подставляя (77) в систему уравнений (76) и избавляясь от $(\alpha_s - \alpha)$, получим систему уравнений (78) в матричной форме:

$$\mathbf{Ax} = \mathbf{B}, \quad (78)$$

где

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \rho_1 + \rho_2 & -\rho_2 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -\rho_2 & \rho_2 + \rho_3 & -\rho_3 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & -\rho_m & \rho_m + \rho_{m+1} & -\rho_{m+1} & 0 \\ \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \dots & 0 & 0 & -\rho_n & \rho_n + \rho_i \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \dots \\ \varphi_m \\ \dots \\ \varphi_n \end{pmatrix}, \quad \mathbf{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \\ \dots \\ \rho_i \end{pmatrix}.$$

Решение системы уравнений (78) может быть получено для любого количества промежуточных частиц. Решение \mathbf{x} позволяет записать в явном виде систему кинетических уравнений (21), которая описывает кинетику перераспределения изотопа для рассматриваемого механизма, включающего набор последовательных стадий. Кинетические параметры r_H , r и r_2 будут связаны со скоростями элементарных актов следующими соотношениями:

$$\begin{cases} \frac{1}{r_H} = \sum_{m=1}^n \frac{1}{\rho_m} \\ r = \rho_1 \\ r_0 = \frac{1}{r}(r - r_H)^2 \\ r_1 = \frac{1}{r}(2r_H(r - r_H)) \\ r_2 = \frac{1}{r}r_H^2 \end{cases} \quad (79)$$

Используя соотношения (79), можно показать, что для рассматриваемого механизма будет соблюдаться условие (36).

Таким образом, можно сделать вывод, что условие (36), накладывающее ограничение на количество независимых параметров, соблюдается для целого ряда механизмов. Общей чертой этих механизмов является наличие одной стадии адсорбции по r_0 -типу (неважно, диссоциативной или недиссоциативной). Если при этом происходит ряд последовательных стадий превращений адсорбированной частицы, то возможностей методики изотопного обмена с анализом газовой фазы оказывается недостаточно для того, чтобы различить отдельные стадии такого процесса. Для описания кинетики изотопного

обмена кислорода процесса, состоящего из ряда последовательных стадий, достаточно всего двух кинетических параметров r и r_H (79), которые также однозначно задают для матрицы смежности рассматриваемого механизма набор ее собственных значений:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} -\lambda_k & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\lambda_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \lambda_k \end{pmatrix}. \quad (80)$$

Для описанных последовательных механизмов удается однозначно определить лишь скорость начальной стадии (адсорбции) и конечной стадии (инкорпорирования), что соответствует двухступенчатой модели изотопного перемешивания. В этом случае скорость адсорбции r_a и скорость инкорпорирования r_i будут, помимо скоростей элементарных актов ρ_1 и ρ_p , соответственно, включать в себя скорости промежуточных стадий, например, диссоциации и/или переноса заряда. Физический смысл промежуточных стадий зависит только от начальной формулировки модели.

Важно отметить вид выражения для скорости межфазного обмена в (79). Он представляет собой по аналогии с теорией электрических цепей величину общего сопротивления при последовательном соединении проводников. При этом скорость каждой из элементарных стадий обратно пропорциональна сопротивлению, а скорость межфазного обмена обратна величине общего сопротивления.

Такая аналогия получается напрямую из теории электрохимической кинетики для стадии переноса заряда [56; 57]. Действительно, в данном случае зависимость между плотностью тока j и потенциалом электрода задается уравнением Батлера — Фольмера:

$$j = j_0 \left[\exp \left(\frac{(1-a)n_e F \eta}{RT} \right) - \exp \left(-\frac{a n_e F \eta}{RT} \right) \right], \quad (81)$$

где j_0 — плотность тока обмена электрохимической реакции; η — поляризация электрода, то есть отклонение потенциала электрода от равновесного значения; a — коэффициент переноса ($0 \leq a \leq 1$); n_e — число электронов, участвующих в элементарном акте реакции; F — постоянная Фарадея; R — универсальная газовая постоянная. Если отклонения от равновесия малы, то экспоненциальные функции в уравнении (81) можно разложить в ряд. Пренебрегая всеми членами ряда, кроме члена первого порядка, получим:

$$\eta = \frac{RT}{nFj_0} j. \quad (82)$$

Коэффициент пропорциональности между перенапряжением электрода и плотностью тока имеет размерность сопротивления. Из соотношения (1.82) видно, что величина сопротивления обратно пропорциональна плотности тока обмена. Если процесс переноса заряда является скоростьюопределяющим и сосредоточен на границе «твердый электролит — газ», то будет наблюдаться корреляция между скоростью межфазного обмена и плотностью тока обмена:

$$r_H = \frac{nF}{RT} j_0. \quad (83)$$

В работе [58] на примере кислород-ионных электролитов была показана выполнимость соотношения (1.83). Однако, если процесс переноса заряда не является скоростьюопределяющим и/или в процесс восстановления кислорода включен ряд других стадий, например, адсорбция на трехфазной границе «электрод — электролит — газ», то наблюдаются большие расхождения между скоростью межфазного обмена кислорода газовой фазы с системой «электрод — электролит» и плотностью тока обмена.

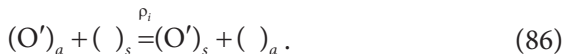
Рассмотрим некоторые частные решения системы уравнений (78). Количество частных случаев резко ограничено количеством независимых параметров, которые можно однозначно определить из анализа кинетики изотопного перемешивания в системе «кислород газовой фазы — твердое тело (оксид)». В качестве па-

раметра, задающего вид рассматриваемой системы, разумно взять количество промежуточных частиц в механизме n .

Очевидно, что при $n = 0$ решение системы уравнений (78) тривиально и совпадает по виду с одностадийными механизмами, описанными ранее. При $n = 1$ мы имеем в точности решение системы уравнений (78) для двухступенчатого механизма изотопного перемешивания. Более интересными представляются случаи для $n = 2$ и $n = 3$, которые нам понадобятся для дальнейшего анализа. Необходимая информация об этих механизмах сведена в табл. 4.

Отметим, что при записи кинетических уравнений предполагалось для простоты, что атомность переноса на каждой из стадий равна единице. Если при рассмотрении необходимого механизма на какой-либо из стадий атомность переноса отличается от единицы, необходимо заменить во всех уравнениях скорость соответствующего процесса на произведение скорости и атомности переноса. В общем случае для каждой из стадий вместо скорости необходимо использовать произведение скорости на атомность переноса данной стадии.

На основе выведенных кинетических соотношений можно получить ряд важных выводов для механизмов, включающих стадию переноса заряда. Такие механизмы можно рассмотреть, вводя в кинетические модели «промежуточные» частицы с разным зарядом. Наиболее простой пример механизма, включающего две промежуточные частицы кислорода в адсорбционном слое, отличающиеся зарядом, можно записать с помощью следующей схемы:



Механизм (84)–(86) включает **последовательные стадии** диссоциативной адсорбции кислорода (1.84), переноса заряда (85) и инкорпорирования (1.86) со скоростями ρ_a , ρ_e и ρ_i . Данному механизму будут соответствовать кинетические уравнения, представленные

Таблица 4

**Кинетические соотношения для механизмов обмена кислорода,
протекающих через ряд последовательных стадий превращения
промежуточных частиц**

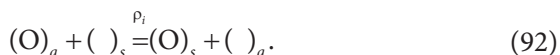
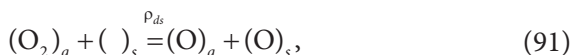
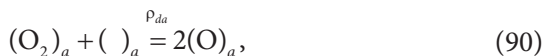
Параметр модели	Значение параметра	
Количество промежуточных частиц, n	2	3
Матрица смежности	$\begin{pmatrix} 0 & \rho_1 & 0 & 0 \\ \rho_1 & 0 & \rho_2 & 0 \\ 0 & \rho_2 & 0 & \rho_i \\ 0 & 0 & \rho_i & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \rho_1 & 0 & 0 & 0 \\ \rho_1 & 0 & \rho_2 & 0 & 0 \\ 0 & \rho_2 & 0 & \rho_3 & 0 \\ 0 & 0 & \rho_3 & 0 & \rho_4 \\ 0 & 0 & 0 & \rho_4 & 0 \end{pmatrix}$
Вид уравнения (81)	$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \rho_1 + \rho_2 & -\rho_2 \\ -\rho_2 & \rho_2 + \rho_i \end{pmatrix}$ $\mathbf{x} = \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ \rho_i \end{pmatrix}$	$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \rho_1 + \rho_2 & -\rho_2 & 0 \\ -\rho_2 & \rho_2 + \rho_3 & -\rho_3 \\ 0 & -\rho_3 & \rho_3 + \rho_i \end{pmatrix}$ $\mathbf{x} = \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \rho_i \end{pmatrix}$
Решение уравнения (81)	$\varphi_1 = \rho_2 \rho_i / \rho$ $\varphi_2 = \rho_i (\rho_1 + \rho_2) / \rho$ $\rho = \rho_1 \rho_2 + \rho_i (\rho_1 + \rho_2)$	$\varphi_1 = \rho_2 \rho_3 \rho_i / \rho$ $\varphi_2 = \rho_i (\rho_1 \rho_3 + \rho_2 \rho_3) / \rho$ $\varphi_3 = \rho_i (\rho_1 \rho_2 + \rho_1 \rho_3 + \rho_2 \rho_3) / \rho$ $\rho = \rho_1 \rho_2 \rho_3 + \rho_i (\rho_1 \rho_2 + \rho_1 \rho_3 + \rho_2 \rho_3)$
Кинетические соотношения	$r = \rho_1$ $r_H = \rho_1 \rho_2 \rho_i / \rho$	$r = \rho_1$ $r_H = \rho_1 \rho_2 \rho_3 \rho_i / \rho$

в табл. 3 для двух промежуточных частиц. Из кинетических соотношений видно, что общая скорость обмена r будет характеризовать стадию диссоциативной адсорбции, тогда как скорость инкорпорирования, рассчитываемая из значений r и r_H будет включать в себя скорости стадий (85) и (86), то есть непосредственно скорости

стадий как переноса заряда, так и инкорпорирования. Таким образом, с точки зрения кинетики изотопного перемешивания в системе «газообразный кислород — оксид», стадия переноса заряда будет кинетически неразличима от стадии инкорпорирования. Если для рассматриваемого механизма (84)–(86) стадия переноса заряда будет скоростьюопределяющей, то с помощью метода изотопного обмена мы идентифицируем как замедленную стадию инкорпорирования. Подобная ситуация, по-видимому, характерна для многих оксидов со скоростьюопределяющей стадией инкорпорирования и малой долей дырочной проводимости.

2.5. Механизмы обмена кислорода со стадией диссоциации

Рассмотрим для сравнения с механизмом диссоциативной адсорбции особенности механизма взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидным материалом, где в качестве одной из стадий запишем стадию адсорбции, протекающую с образованием двухатомной частицы на поверхности оксида $(O_2)_a$ с последующей ее диссоциацией:



Граф переноса атомов механизма (87)–(92) представлен на рис. 7. Матрица смежности графа переноса атомов имеет следующий вид:

$$\begin{pmatrix} 0 & \rho_{2a} & 2\rho_a & 2\rho_s \\ \rho_{2a} & 0 & 2\rho_{da} + \rho_{ds} & \rho_{ds} \\ 2\rho_a & 2\rho_{da} + \rho_{ds} & 0 & \rho_i \\ 2\rho_s & \rho_{ds} & \rho_i & 0 \end{pmatrix}. \quad (93)$$

УИК в матричном представлении (82) для механизма (87)–(92) можно записать как

$$\begin{pmatrix} \rho_{2a} + 2(\rho_{da} + \rho_{ds}) & -(2\rho_{da} + \rho_{ds}) \\ -(2\rho_{da} + \rho_{ds}) & 2\rho_a + 2\rho_{da} + \rho_{ds} + \rho_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_{2a} \\ \Phi_a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_{ds} \\ \rho_i \end{pmatrix}, \quad (94)$$

решение которого задается следующими соотношениями:

$$\begin{cases} \Phi_{2a}\rho = \rho_{ds}(2\rho_a + 2\rho_{da} + 2\rho_i + \rho_{ds}) + 2\rho_{da}\rho_i \\ \Phi_a\rho = \rho_{ds}(2\rho_{da} + 2\rho_i + \rho_{ds}) + \rho_i(\rho_{2a} + 2\rho_{da}) \end{cases}, \quad (95)$$

где $\rho = \rho_{2a}(2\rho_a + 2\rho_{da} + \rho_i) + \rho_{ds}(\rho_{2a} + 4\rho_a + 2\rho_{da} + 2\rho_i + \rho_s) + 2\rho_{da}(2\rho_a + \rho_i)$.

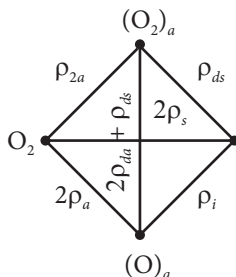


Рис. 7. Граф переноса атома для механизма, включающего стадии адсорбции с последующей диссоциацией, описываемого набором элементарных стадий (87)–(92)

Подставляя решение УИК в кинетические уравнения для доли изотопа кислорода в газовой фазе и параметра Z , получим систему уравнений (21), описывающую кинетику изотопного обмена кис-

лорода для рассматриваемого механизма (87)–(92), со следующими кинетическими параметрами:

$$\begin{cases} r = \rho_{2a} + \rho_a + \rho_s \\ r_H = \rho_{2a} \varphi_{2a} + \rho_a \varphi_a + \rho_s \cdot \\ r_2 = \rho_{2a} \varphi_{2a}^2 + \rho_a \varphi_a^2 + \rho_s \end{cases} \quad (96)$$

Полученное общее решение (96) позволяет рассмотреть ряд частных случаев, которые необходимы для практического описания кинетики изотопного обмена кислорода. Наиболее простым является механизм из трех **последовательных стадий**: хемосорбции кислорода (87), диссоциации (90) и инкорпорирования (92), граф переноса атомов которого изображен на рис. 8. Решение системы уравнений (96) для последовательного механизма со стадией диссоциации получается при $\rho_a = \rho_s = \rho_{ds} = 0$; $\rho_{da} = \rho_d$.

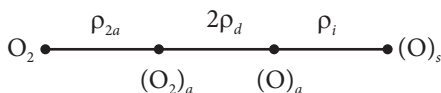


Рис. 8. Граф переноса атомов для последовательного механизма обмена со стадией диссоциации

Несложно показать, что это решение соответствует общему решению для последовательных механизмов (см. табл. 3), полученному в предыдущем разделе для параметра $n = 2$, соответствующему количеству промежуточных частиц, если положить $\rho_1 = \rho_{2a}$; $\rho_2 = 2\rho_d$.

В предыдущем разделе нами было показано, что для описания кинетики изотопного обмена последовательных механизмов достаточно двух кинетических параметров: условие (36) не позволяет получить три независимых кинетических параметра r_H , r и r_2 . Это означает, что невозможно однозначно разделить вклады процессов адсорбции, диссоциации и инкорпорирования, используя только данные о кинетике изотопного перемешивания.

Тем не менее, такой анализ можно сделать, полагая, что какая-либо из стадий протекает быстро, то есть ее скорость значи-

тельно превышает скорость остальных стадий. Покажем пример такого анализа для более общей модели.

Рассмотрим механизм, включающий стадии (87), (90)–(92). Решение кинетических уравнений соответствует (96) при $\rho_a = \rho_s = 0$. Общая скорость обмена будет соответствовать скорости адсорбции, а в выражение для скорости межфазного обмена будут входить четыре скорости элементарных стадий (87), (90)–(92):

$$\begin{cases} r = \rho_{2a} \\ r_H = \rho_{2a} \frac{\rho_{ds}(2\rho_{da} + 2\rho_i + \rho_{ds}) + 2\rho_{da}\rho_i}{\rho_{2a}(2\rho_{da} + \rho_i) + \rho_{ds}(\rho_{2a} + 2\rho_{da} + 2\rho_i) + 2\rho_{da}\rho_i} \end{cases} \quad (97)$$

Теперь введем приближение, в котором скорость стадии инкорпорирования ρ_i (92) значительно превышает скорости трех других стадий (ρ_{2a} , ρ_{da} и ρ_{ds}). Это позволяет для выражения скорости межфазного обмена кислорода записать предел при $\rho_i \rightarrow \infty$:

$$\lim_{\rho_i \rightarrow \infty} r_H = \frac{2\rho_{2a}(\rho_{da} + \rho_{ds})}{\rho_{2a} + 2\rho_{ds} + 2\rho_{da}}. \quad (98)$$

Введя параметр скорости диссоциации как среднее арифметическое между скоростями диссоциации (90) и (91):

$$2\rho_d = \rho_{da} + \rho_{ds}, \quad (99)$$

получим соотношение для скорости межфазного обмена кислорода:

$$r_H = \frac{4\rho_{2a}\rho_d}{\rho_{2a} + 4\rho_d}. \quad (100)$$

Используя значение общей скорости обмена из (97) и соотношение (100) для скорости межфазного обмена кислорода, можно

найти среднюю скорость диссоциации (99) двухатомной частицы кислорода на поверхности рассматриваемого твердого тела (оксида):

$$\rho_d = \frac{r_H r}{4(r - r_H)}. \quad (101)$$

Важно отметить, что вид выражения (101) совпадает с (35) для скорости одной из реакции изотопного перемешивания (30) в рамках первой рассмотренной двухступенчатой модели с точностью до постоянного множителя:

$$\rho_d = \frac{r_i}{4}. \quad (102)$$

По этой причине используемый авторами работы [25] для скорости реакции (30) термин «скорость реакции инкорпорирования» представляется нам крайне неудачным. Для механизмов, где стадия инкорпорирования не является скоростьюопределяющей, выражение, подобное (100), будет соответствовать скорости некоторого процесса, предшествующего стадии инкорпорирования (92). Этот процесс, примером которого в рассмотренном случае являются две параллельные стадии диссоциации (90) и (91), может рассматриваться как скоростьюопределяющий или конкурирующий со стадией адсорбции. Более правильным будет рассматривать скорость реакции (30) в рамках двухступенчатых механизмов изотопного перемешивания как скорость процесса обмена между формами кислорода на поверхности решетки оксида.

2.6. Использование неравновесных условий для анализа кинетики обмена кислорода

В предыдущем разделе были рассмотрены механизмы обмена кислорода, включающие стадию диссоциации. Было показано, что, как и в случае с двухступенчатыми моделями, из равновесного кинетического эксперимента возможно выделение только двух линейно

независимых кинетических параметров для описания механизмов, включающих одну стадию адсорбции по r_0 -типу.

Возникает вопрос, возможно ли по какому-нибудь признаку сделать вывод о том, что в кинетике межфазного обмена кислорода присутствует замедленная стадия диссоциации. Очевидно, что только данных метода изотопного обмена кислорода недостаточно. Рассмотрим один из возможных способов для решения данной проблемы.

Традиционно развитие кинетики начиналось со стационарных методик, работающих в условиях равновесия. В ряде работ была показана необходимость использования данных неравновесных экспериментов для различения механизмов, которые дискриминируются в случае анализа кинетики только равновесного эксперимента [59–63]. Это становится возможным благодаря намеренному сдвигу условия равновесия в сторону протекания прямого или обратного процесса. С помощью такого приема становится кинетически различимым ряд стадий, которые «незаметны» в условиях динамического равновесия.

Состоянию динамического равновесия предшествует некоторый неравновесный период, характеризующийся изменением как концентраций реагентов, так и скорости процесса во времени. В общем случае такие изменения могут быть обусловлены не только намеренным сдвигом условия равновесия, но и рядом других причин: непостоянством каталитической активности поверхности катализатора, флуктуациями температурных, магнитных, электрических полей, влиянием реакционной среды и др. В общем случае длительность установления состояния динамического равновесия может значительно отличаться от времени протекания самого процесса. Мы рассмотрим лишь случай, когда время установления равновесия существенно меньше времени протекания процессов в условиях динамического равновесия.

Методы анализа кинетики нестационарных процессов основаны, в частности, на выяснении взаимосвязи времен релаксации со свойствами рассматриваемых кинетических моделей. В общем случае времена релаксации служат важной характеристикой длительности протекания переходных (или релаксационных) процессов, предше-

ствующих стационарному состоянию для открытых систем или условию динамического равновесия для закрытых систем. Специфика релаксационных процессов отражает особенности стадийного механизма исследуемого процесса и обязательно должна учитываться при создании стационарной (равновесной) кинетической модели.

В целом для элементарных каталитических реакций теория и методы анализа нестационарных состояний достаточно неплохо проработаны. Так, в [59] даны оценки времен релаксации для каталитических реакций, характеризующихся линейными и нелинейными схемами с участием одного, двух и трех промежуточных веществ.

Покажем, что в условиях неравновесного эксперимента двухступенчатая модель диссоциативной адсорбции будет кинетически отличима от модели хемосорбции молекулы кислорода с последующей стадией диссоциации.

Как и в случае с равновесной кинетикой, закономерности протекания процессов взаимодействия кислорода газовой фазы с поверхностью твердого тела могут быть описаны с помощью дифференциальных уравнений. Принципиальным отличием неравновесного эксперимента является нарушение условия изотопной квазистационарности. В ходе релаксационного процесса концентрации всех частиц, участвующих в реакции, приходят к тем значениям, при которых УИК начинает выполняться.

Для сравнения рассмотрим два процесса, которые с точки зрения протекания равновесного эксперимента изотопного обмена кислорода кинетически не отличимы. В качестве модели (A) рассмотрим стадию диссоциативной адсорбции кислорода по r_0 -типу:



Модель (B) будет включать две последовательные стадии хемосорбции кислорода с образованием двухатомного комплекса на поверхности оксида также по r_0 -типу с последующей ее диссоциацией:



$$(\text{O}_2)_a + (\text{O})_a^{\rho_d} = 2(\text{O})_a. \quad (105)$$

Из материала предыдущих разделов очевидно, что скорость адсорбции будет задаваться для механизма (103) соотношением:

$$r_a(A) = \rho_a, \quad (106)$$

а для механизма (104)–(105) — соотношением

$$r_a(B) = \frac{\rho_{2a}\rho_d}{\rho_{2a} + \rho_d}. \quad (107)$$

Используя равновесный метод изотопного обмена, мы найдем некоторые значения скорости процесса адсорбции r_a и в общем случае будем вынуждены пользоваться более простой моделью А, так как никакой дополнительной информации о наличии стадии диссоциации равновесный метод не несет.

Рассмотрим поведение этих двух моделей в случае неравновесного эксперимента. Под ним мы будем понимать эксперимент, проводимый при одной температуре, но общее давление кислорода, уравновешенного с газовой фазой образца, отличается от давления кислорода изотопнообогащенной газовой смеси, напускаемой в газовый контур. Таким образом, в начальный момент времени происходит, кроме смешения изотопных газовых смесей реактора и газового контура, еще и скачок давления кислорода, обусловленный разницей в давлении. Стадия уравнивания или релаксации приводит к установлению УИК. Рассмотрим этот процесс с точки зрения кинетики. Для рассуждений будем полагать, что скачкообразная смена давления происходит в сторону увеличения (так называемый окислительный шаг).

В процессе установления равновесия происходит изменение степени покрытия поверхности. В случае модели А адсорбционный слой формируется только за счет адатомов. В случае модели В в адсорбционном слое образуются как двухатомные частицы, так и адатомы. Таким образом, скорость изменения степени покрытия поверхности мы можем оценивать через скорость изменения кон-

центрации соответствующих изотопных форм в адсорбционном слое и для модели *A* записать

$$-\dot{\alpha}_a = \rho_a (\alpha_a - \alpha), \quad (108)$$

а для модели *B* —

$$\begin{cases} -\dot{\alpha}_{2a} = \rho_{2a} (\alpha_{2a} - \alpha) - 2\rho_d (\alpha_a - \alpha_{2a}) \\ -\dot{\alpha}_a = \rho_d (\alpha_a - \alpha_{2a}) \end{cases}. \quad (109)$$

Отметим, что в условиях равновесия производные в уравнениях (108) и (109) равны нулю, что соответствует УИК.

Рассматривая начальный момент времени, будем считать долю изотопа кислорода ^{18}O в газовой фазе постоянной, что в принципе выполнимо в случае с r_0 -механизмами и без условий начального приближения. Решение уравнения (108) тривиально и имеет вид

$$\alpha_a = \alpha^\circ + \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)(\alpha_a^\circ - \alpha^\circ), \quad (110)$$

где τ — время релаксации, которое в данном простейшем случае одностадийного механизма обратно скорости адсорбции $\tau = (\rho_a)^{-1}$.

Решение системы уравнений (109) имеет следующий вид:

$$\begin{cases} \alpha_{2a} = \frac{1}{2\rho_d} \left(\frac{1}{C} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \left[\frac{1}{\tau_1} (\alpha_{2a}^\circ - \alpha^\circ) + 3\rho_d (\alpha_a^\circ - \alpha_{2a}^\circ) \right] \left(1 - \frac{1}{C} \rho_{2a}\right) + \right. \\ \quad \left. + \frac{1}{C} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \left[\frac{1}{\tau_2} (\alpha_{2a}^\circ - \alpha^\circ) + 3\rho_d (\alpha_a^\circ - \alpha_{2a}^\circ) \right] \left(1 + \frac{1}{C} \rho_{2a}\right) \right) + \alpha^\circ, \\ \alpha_a = \frac{1}{C} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \left[\frac{1}{\tau_1} (\alpha_{2a}^\circ - \alpha^\circ) + 3\rho_d (\alpha_a^\circ - \alpha_{2a}^\circ) \right] - \\ \quad - \frac{1}{C} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \left[\frac{1}{\tau_2} (\alpha_{2a}^\circ - \alpha^\circ) + 3\rho_d (\alpha_a^\circ - \alpha_{2a}^\circ) \right] + \alpha^\circ \end{cases} \quad (111)$$

где $C = \sqrt{3\rho_d^2 + 2\rho_d\rho_{2a} + \rho_{2a}^2}$.

Сравнивая соотношения (110) и (111), можно увидеть, что двухстадийная модель *B* характеризуется двумя временами релаксации:

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{2} (3\rho_d + \rho_{2a} + C), \quad (112)$$

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{2}(3\rho_d + \rho_{2a} - C). \quad (113)$$

С помощью неравновесного изотопного эксперимента можно наблюдать за процессом релаксации давления кислорода в системе. Давление кислорода будет пропорционально изменению количества кислорода в адсорбционном слое. Не обсуждая в данном разделе влияние коэффициента пропорциональности, будем полагать, что скорость изменения степени покрытия является суммой скоростей образования как двухатомных частиц, так и атомов в адсорбционном слое:

$$\dot{\theta} = \dot{\alpha}_{2a} + \dot{\alpha}_a. \quad (114)$$

Очевидно, что в случае модели *A* первое слагаемое в правой части равно нулю, а скорость изменения степени покрытия будет задавать скорость процесса диссоциативной адсорбции.

В случае с механизмом *B* скорость (114) будет также задаваться скоростью адсорбции. Это можно показать, если подставить уравнения (109) в (114) и найти предел выражения при $t \rightarrow 0$. Важной особенностью модели *B* является отличие скорости адсорбции в случае с неравновесным экспериментом от скорости адсорбции в условиях равновесия. Для рассмотренной модели соотношение между скоростями адсорбции имеет вид (107).

Таким образом, для модели *A* мы будем наблюдать равенство скоростей адсорбции в случае равновесного и неравновесного эксперимента. Для модели *B* скорости адсорбции могут существенно отличаться в зависимости от соотношения скоростей двух последовательных стадий — адсорбции и диссоциации.

Возьмем для примера некоторый процесс, в котором скорость адсорбции по данным равновесного эксперимента равна r_a^∞ . В случае с одностадийной моделью *A* диссоциативной адсорбции по r_0 -типу скорость адсорбции, найденная из равновесного эксперимента, будет совпадать со скоростью адсорбции по данным неравновесного эксперимента.

В случае с моделью *B* можно подобрать целый ряд пар значений скоростей стадий ρ_{2a} и ρ_d , когда будет выполняться соотношение (107), например: $(\rho_{2a} = r_a^\infty, \rho_d = r_a^\infty)$; $(\rho_{2a} = 2r_a^\infty, \rho_d = 1r_a^\infty)$; $(\rho_{2a} = 3r_a^\infty,$

$\rho_d = 1.5r_a^\infty$); ($\rho_{2a} = 1.25r_a^\infty$, $\rho_d = 5r_a^\infty$) и т. д. При этом в зависимости от величины скорости адсорбции будет наблюдаться отличие r_a^∞ и ρ_{2a} как в большую, так и в меньшую сторону. Эти отличия тем более выражены, чем больше разнятся между собой скорости ρ_{2a} и ρ_d стадий адсорбции и диссоциации, соответственно. Для наглядности приведем зависимости степеней покрытия поверхности твердого тела при одинаковом значении r_a^∞ для двух моделей А и В и разных соотношений скоростей ρ_{2a} и ρ_d (рис. 9).

Таким образом, процессы релаксации двух моделей А и В существенно отличаются. Эти отличия можно использовать как экспериментальный прием для выявления «невидимых» стадий в сложных механизмах. В каждом отдельном случае физическая интерпретация полученных различий может существенно меняться в зависимости от рассматриваемой системы.

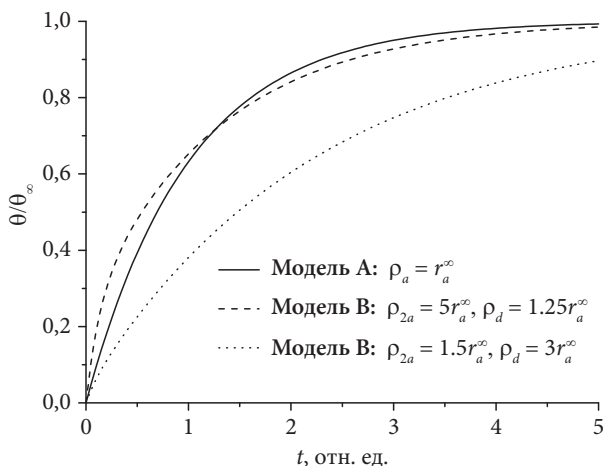


Рис. 9. Зависимости степени покрытия поверхности от времени (в относительных координатах) для моделей А и В

2.7. Равноценный и неравноценный обменоспособный кислород поверхности оксида

До настоящего момента мы рассматривали поверхность твердого тела, участвующего в процессах взаимодействия с газовой фазой, как однородную. Безусловно, в общем случае это может быть не так. В таком случае говорят о **неравноценности** кислорода поверхности твердого тела (чаще всего оксида) по отношению к элементарным актам обмена. Другой причиной неравноценности кислорода поверхности оксида может быть диффузия (см. разд. 3). В данном разделе остановимся на неравноценности кислорода поверхности оксида, причиной которой является неоднородность поверхности.

Ранее в работах [8; 38] были получены феноменологические выражения для системы кинетических уравнений (21) в случае неравноценности кислорода поверхности оксида, обусловленной неоднородностью. В таком случае мы можем говорить о существовании функций распределения кинетических параметров r_{H^*} , r и r_2 , характеризующих процесс изотопного перемешивания в рассматриваемой системе.

Если перемешивание изотопа на поверхности за счет поверхностной или объемной диффузии осуществляется со скоростью, сопоставимой со скоростью межфазного обмена, то концентрация изотопа на поверхности быстро выравнивается, и задача сводится к случаю **равноценного обменоспособного кислорода**. Все предыдущие модели для равновесных условий получены с учетом данного приближения.

Рассмотрим поверхность, на которой есть N участков, отличающихся скоростью межфазного обмена кислорода. Для каждого из таких участков можно записать уравнение (8). Тогда общее изменение концентрации изотопа кислорода ^{18}O в газовой фазе должно быть записано в форме

$$\dot{\alpha} = \sum_{i=1}^N w_i r_{Hi} (\alpha_i - \alpha), \quad (115)$$

где w_i — доля участков на поверхности со скоростью межфазного обмена r_{Hi} ; α_i — доля изотопа кислорода на i -том участке.

Запишем некоторую функцию распределения скоростей межфазного обмена $f_h(r_H)$ с нормированной плотностью распределения вероятностей:

$$\int_{r_{H\min}}^{r_{H\max}} f_h(r_H) dr_H = 1, \quad (116)$$

тогда уравнение (115) можно переписать в следующей форме:

$$\dot{\alpha} = \int_{r_{H\min}}^{r_{H\max}} (\alpha(r_H) - \alpha) r_H f_h(r_H) dr_H, \quad (117)$$

где $\alpha(r_H)$ — доля изотопа кислорода на участках со значением скорости межфазного обмена r_H .

Тогда средняя скорость межфазного обмена кислорода будет определяться выражением

$$\langle r_H \rangle = \int_{r_{H\min}}^{r_{H\max}} r_H f_h(r_H) dr_H. \quad (118)$$

Подобные соотношения можно получить и для параметра Z , характеризующего кинетику изотопного перемешивания в системе «кислород газовой фазы — твердое тело (оксид)»:

$$\dot{Z} = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} (\alpha^2(r) - C_{36}) r f_r(r) dr + \int_{r_2^{\min}}^{r_2^{\max}} (\alpha_s(r_2) - \alpha)^2 r_2 f_{r_2}(r_2) dr_2, \quad (119)$$

где функции плотности распределения вероятностей общей скорости обмена $f_r(r)$ и скорости обмена по r_2 -типу $f_{r_2}(r_2)$ также нормированы:

$$\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} f_r(r) dr = 1, \quad (120)$$

$$\int_{r_2^{\min}}^{r_2^{\max}} f_{r_2}(r_2) dr_2 = 1. \quad (121)$$

Решения интегрально-дифференциальных уравнений (117) и (119) хорошо известны только для δ -функции распределения скоростей, для так называемого дискретного распределения. Дискретное распределение скоростей в данном случае соответствует отсутствию обмена изотопом на поверхности между различными отдельными участками с отличающимися скоростями межфазного обмена. В таком случае интегрально-дифференциальные уравнения (117) и (119) можно разложить на систему дифференциальных уравнений. Применяя УИК к рассматриваемой системе, можно получить выражения вида (66). Подставив найденные выражения из УИК в кинетические уравнения (117) и (119), получим уравнения относительно равновесной концентрации изотопа кислорода ^{18}O на поверхности, которые соотносятся с системой уравнений (21), где кинетические константы представляют собой средние значения скоростей: (118) для r_H и для скоростей r и r_2 —

$$\langle r \rangle = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} r f_r(r) dr, \quad (122)$$

$$\langle r_2 \rangle = \int_{r_2^{\min}}^{r_2^{\max}} r_2 f_{r_2}(r_2) dr_2. \quad (123)$$

Несмотря на простоту решения системы уравнений (116) и (119), описанный метод довольно сложно использовать для решения обратной задачи — поиска из экспериментальных данных метода изотопного обмена функции распределения скоростей межфазного обмена, общей скорости обмена и скорости обмена кислорода по r_2 -типу. В общем случае неравноценность обменоспособного кислорода обусловлена не только неоднородностью поверхности, но также и диффузией, что еще более затрудняет решение данной задачи. Тем не менее, подход с использованием функций распределения кинетических параметров может быть полезным при нахождении ограничений в численных процедурах для расчета кинетических параметров, а также может помочь в выработке критериев выбора моделей описания кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с твердым телом (оксидом) на уровне элементарных актов.

2.8. Механизм обмена кислорода с учетом функции распределения скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования

Основной проблемой формулировки модели, описанной в предыдущем разделе, является отсутствие однозначной интерпретации причин распределения кинетических параметров. В общем случае всегда существует некоторая дисперсия значений кинетических параметров, поскольку в реальном эксперименте мы имеем дело не с идеальными поверхностями. Рассмотрим вопрос о том, будет ли влиять наличие дисперсии кинетических параметров на выбор кинетической модели для описания эксперимента.

Для идентификации кинетической модели после того, как получены экспериментальные данные по кинетике изотопного обмена кислорода, необходимо в первую очередь определиться с существованием уравнений связи между кинетическими параметрами. Поскольку линейно независимых кинетических параметров может быть не больше трех, то принципиально возможно три случая: 1) отсутствие уравнений связи между параметрами; 2) наличие одного уравнения связи, например для двухстадийных или последовательных механизмов; 3) наличие двух уравнений связи, что характерно для одностадийных механизмов.

Наличие дисперсии распределения кинетических параметров неизбежно приводит к тому, что строгих соотношений между такими параметрами мы не получим, и будет существовать некоторый разброс, как, например, практически невозможно достичь строгого равенства единице в случае условия (1.72). Рассмотрим, какую роль при этом играет распределение скоростей отдельных стадий. Для этого нами была разработана модель для механизма обмена кислорода с учетом функции распределения скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования.

Наиболее продуктивным будет рассмотрение в отдельности каждого элементарного акта взаимодействия молекулы кислорода с адсорбционным центром поверхности твердого тела (оксида). При этом будем рассматривать каждый такой акт с точки зрения двухступенчатого механизма, включающего акт диссоциативной

адсорбции молекулы кислорода по r_0 -типу с некоторой скоростью ρ_{ak} , а затем стадию инкорпорирования с некоторой скоростью ρ_{ik} , где k — номер адсорбционного центра, а k_{max} — общее число адсорбционных мест. Таким образом получим модель, где каждый акт взаимодействия кислорода газовой фазы с k -центром адсорбции на поверхности протекает со своим набором кинетических параметров — ρ_{ak} и ρ_{ik} . В результате получим распределение скоростей для стадии адсорбции и для стадии инкорпорирования. В общем случае их вид может подчиняться любому закону распределения, иметь несколько максимумов или особых точек на кривых плотности вероятностей распределения скоростей.

Граф переноса атомов такого механизма имеет вид, изображенный на рис. 10. Матрица смежности такого механизма имеет размерность $k_{max} + 2$ и следующий вид:

$$\begin{pmatrix} 0 & 2\rho_{a1} & 2\rho_{a2} & 2\rho_{a3} & \dots & 2\rho_{ak} & 0 \\ 2\rho_{a1} & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & \rho_{i1} \\ 2\rho_{a2} & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & \rho_{i2} \\ 2\rho_{a3} & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \rho_{i3} \\ \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 2\rho_{ak} & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & \rho_{ik} \\ 0 & \rho_{i1} & \rho_{i2} & \rho_{i3} & \dots & \rho_{ik} & 0 \end{pmatrix}. \quad (124)$$

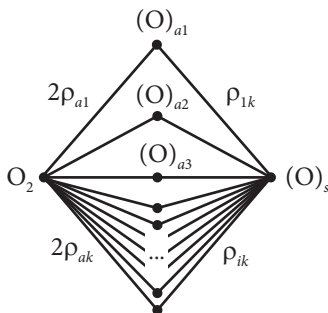
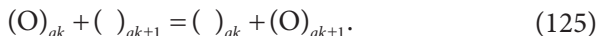


Рис. 10. Граф переноса атомов для модели с учетом распределения скоростей адсорбции и инкорпорирования

В данной модели не рассматриваются реакции обмена между адатомами на поверхности, что соответствует ребрам, соединяющим вершины, относящиеся к адатомам с разными номерами, и реакциям обмена следующего вида:



Иными словами, мы полагаем диффузию в адсорбционном слое, приводящую к перемешиванию изотопа, замедленным процессом. В противном случае заданное изначально распределение скоростей элементарных актов будет нивелировано, и функции распределения будут близки δ -функциям.

Для решения системы кинетических уравнений (21) необходимо записать УИК, которое сводится к системе уравнений, каждое из которых относится только к одному центру адсорбции кислорода

$$2\rho_{ak}(\alpha_k - \alpha) = \rho_{ik}(\alpha_s - \alpha_{ak}), \quad (126)$$

где α_{ak} — доля изотопа кислорода ^{18}O на k -х центрах адсорбции. Очевидно, что решение уравнений вида (126) имеет вид

$$\alpha_k = \alpha + \varphi_k(\alpha_s - \alpha), \quad (127)$$

где $\varphi_k = \frac{\rho_{ik}}{2\rho_{ak} + \rho_{ik}}$ — вероятность инкорпорирования.

Подставляя полученные соотношения, получим систему кинетических уравнений

$$\begin{cases} \dot{\alpha} = \sum_{k=1}^N w_k \rho_{ak} \varphi_k (\alpha_s - \alpha) \\ \dot{Z} = -\sum_{k=1}^N w_k \rho_{ak} Z + \sum_{k=1}^N w_k \rho_{ak} \varphi_k^2 (\alpha_s - \alpha)^2 \end{cases}, \quad (128)$$

где w_k — доля k -х центров адсорбции кислорода на рассматриваемой поверхности, причем

$$\sum_{k=1}^N w_k = 1. \quad (129)$$

Из полученной системы уравнений (128) видно, что кинетические параметры изотопного перемешивания задаются соотношениями:

$$\left\{ \begin{array}{l} r_H = \sum_{k=1}^N w_k \rho_{ak} \varphi_k \\ r = \sum_{k=1}^N w_k \rho_{ak} \\ r_2 = \sum_{k=1}^N w_k \rho_{ak} \varphi_k^2 \end{array} \right. \quad (130)$$

Из соотношений (130) очевидно, что уравнение связи (72) не соблюдается. Если положим, что доли w_k всех центров адсорбции одинаковы и равны $w = 1/N$, то кинетические параметры (130) будут представлять собой просто алгебраические суммы соответствующих кинетических параметров элементарных актов на k -х центрах адсорбции кислорода:

$$\left\{ \begin{array}{l} r_H = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \rho_{ak} \varphi_k = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N r_{Hk} \\ r = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \rho_{ak} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N r_k \\ r_2 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \rho_{ak} \varphi_k^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N r_{2k} \end{array} \right. \quad (131)$$

Таким образом, мы получили решение системы кинетических уравнений для модели, учитывающей неоднородность поверхности твердого тела (оксида), обусловленную неравноценностью адсорбционных центров. Задавая различный вид функций распределения скоростей элементарных актов, по сути, возможно в рамках данного подхода смоделировать поведение практически любой системы. Далее под функцией распределения будем иметь в виду плотность вероятностей распределения.

Модели, отвечающие последовательным механизмам, будут соответствовать унимодальным функциям распределения скоростей

адсорбции и инкорпорирования. При достаточно большом N будет довольно строго соблюдаться соотношение (72), что дает возможность использовать двухступенчатую модель для описания кинетики изотопного обмена в такой системе. Очевидно, что чем более отличается распределение кинетических параметров от δ -функции (132) с условием нормировки (133), тем большая дисперсия будет наблюдаться для соотношения (72), однако среднее значение параметра (72) будет близко к единице (см. табл. 1.4).

$$\begin{cases} +\infty, x = 0 \\ 0, x \neq 0 \end{cases} \quad (132)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1 \quad (133)$$

Если функция распределения скоростей адсорбции бимодальна, то данный механизм может быть описан в рамках общей модели диссоциативной адсорбции кислорода, включающей две параллельные стадии диссоциативной адсорбции. При этом вид функции распределения скоростей инкорпорирования будет фактически задавать, по какому типу (r_0 или r_2) происходит адсорбция. В данном случае будут заметны отклонения от равенства в соотношении (72), которые будут выходить за рамки размаха варьирования входящих в него величин.

На рис. 11–16 приведены некоторые примеры использования рассмотренной модели. Для построения приведенных зависимостей с помощью программного пакета *Matlab* [64] задавались соответствующие функции распределения скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования. Рассчитанные средние значения кинетических параметров приведены в табл. 5.

Случай А соответствует двухступенчатому механизму, с помощью которого можно описать кинетику изотопного обмена кислорода газовой фазы с оксидными материалами, не обладающими выраженной неоднородностью свойств поверхности, с преобладающим обменом по r_1 -типу (рис. 11; табл. 5). Функции распределения ρ_a и ρ_i близки гауссовому виду (рис. 11а), что приводит к гауссовому распределению вероятности инкорпорирования φ (рис. 12б).

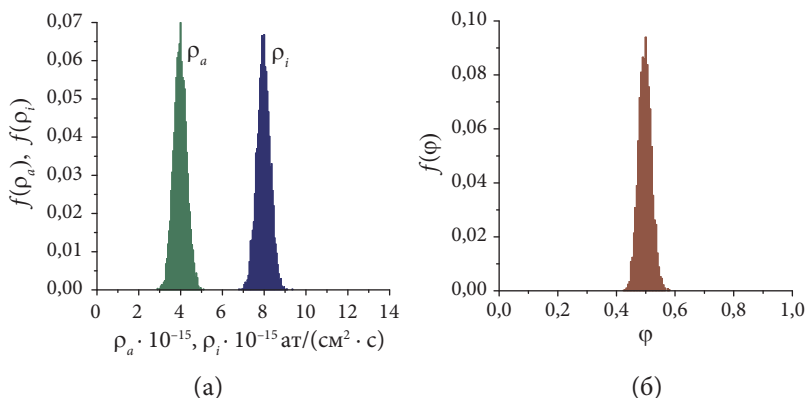


Рис. 11. Случай А:

а) функции распределения скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования; б) функция распределения вероятности инкорпорирования

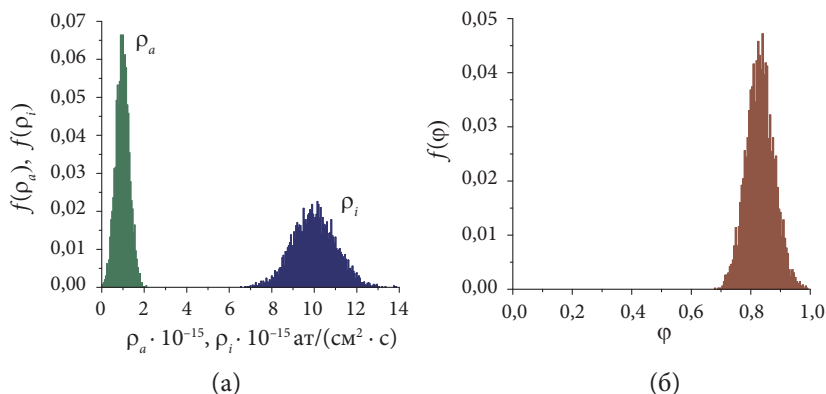


Рис. 12. Случай Б:

а) функции распределения скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования; б) функция распределения вероятности инкорпорирования

Поскольку соблюдается соотношение между средними $2\langle\rho_a\rangle = \langle\rho_i\rangle$, то среднее значение вероятности инкорпорирования составляет 0.5. Параметр (72) близок единице. Из средних значений скоростей трех

типов обмена кислорода были рассчитаны вклады в общую скорость обмена согласно следующей формуле:

$$x_j = \frac{r_j}{r}, \quad (134)$$

где $j = 0, 1$ или 2 .

Рассчитанные значения долей скоростей трех типов обмена кислорода показывают, что вклад r_1 -типа в два раза больше по сравнению с вкладами r_0 - и r_2 -типов обмена кислорода.

Случай Б соответствует двухступенчатому механизму, с помощью которого можно описать кинетику изотопного обмена кислорода газовой фазы с оксидными материалами с преобладающим обменом по r_2 -типу (рис. 12; табл. 5). Функции распределения ρ_a и ρ_i также близки гауссовому виду (рис. 12а), что также приводит к гауссовому распределению вероятности инкорпорирования ϕ (рис. 13б).

Отличие **случая Б** от **случая А** заключается в разнице на порядок средних значений скорости диссоциативной адсорбции кислорода ($\rho_a = 10^{16}$ ат · см⁻²с⁻¹) и инкорпорирования ($\rho_i = 10^{17}$ ат · см⁻²с⁻¹).

Таблица 5

Средние значения кинетических параметров рассматриваемых случаев для механизма обмена кислорода с учетом функции распределения скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования*

Случай	r_H	r	r_0	r_1	r_2	$\frac{2\sqrt{r_0 r_2}}{r_1}$	x_0	x_1	x_2
А	1.997± ±0.004	4.005± ±0.017	1.010± ±0.004	1.998± ±0.004	0.998± ±0.004	1.005± ±0.002	0.252± ±0.002	0.499± ±0.002	0.249± ±0.002
Б	0.820± ±0.006	1.000± ±0.006	0.034± ±0.001	0.290± ±0.002	0.675± ±0.003	1.051± ±0.005	0.034± ±0.002	0.290± ±0.003	0.675± ±0.004
В	0.907± ±0.005	9.995± ±0.202	8.266± ±0.160	1.644± ±0.004	0.084± ±0.003	1.033± ±0.004	0.827± ±0.004	0.164± ±0.002	0.008± ±0.001
Г	0.458± ±0.003	7.513± ±0.156	6.626± ±0.126	0.853± ±0.016	0.035± ±0.003	1.129± ±0.006	0.882± ±0.006	0.114± ±0.002	0.005± ±0.001
Д	3.840± ±0.013	4.990± ±0.065	0.310± ±0.002	1.680± ±0.009	3.000± ±0.017	4.393± ±0.983	0.062± ±0.001	0.337± ±0.003	0.601± ±0.004

* Значения для скоростей умножены на 10^{-16} для удобства представления.

Поскольку $\rho_a < \rho_p$, рассмотренный случай соответствует лимитирующей стадии диссоциативной адсорбции кислорода. Это также соответствует среднему значению вероятности инкорпорирования, большему, чем 0.5 ($\langle \phi \rangle = 0.82$).

Параметр (72) близок единице, хотя уже статистически значительно отличается в большую сторону, что соответствует отсутствию выраженной неоднородности поверхности.

Ранее в работах, где исследовались простые оксиды [65–86] и оксиды со структурой шпинели [75; 76; 87–90], была найдена взаимосвязь энергии активации обмена кислорода по r_2 -типу с изостерической теплотой хемосорбции кислорода. На примере простых оксидов данная корреляция показана на рис. 13.

Таким образом, при диссоциативной адсорбции кислорода на поверхности оксидов, для которых преобладает r_2 -тип обмена, компенсация энергии при разрыве и образовании связей в молекулах кислорода газовой фазы и между *адатомами* на поверхности происходит практически с единственным потенциальным барьером, которым является теплота адсорбции или десорбции кислорода.

Если рассмотреть подобную корреляцию в случае оксидов, для которых преобладает r_1 -тип обмена, то можно обнаружить, что существует статистически значимая разница между энергией активации обмена по r_1 -типу (рис. 13). В рамках обсуждаемой модели такое несоответствие указывает на наличие еще, как минимум, одного потенциального барьера, связанного со стадией инкорпорирования. Ранее в работах В. С. Музыкантова [33] и Г. К. Борескова [20] подобное отличие связывали с разными механизмами обмена кислорода, рассматривая одностадийные механизмы адсорбции кислорода по r_2 - и r_1 -типу, соответственно. Такой подход нам кажется не вполне оправданным. Разработанная нами модель позволяет разрешить существующее противоречие в рамках одной концепции двухстадийного процесса, включающего последовательно стадию диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода. Мы полагаем, что если бы авторы цитируемых работ приводили не только преобладающий тип обмена, а вклады каждого из трех типов обмена кислорода, то, используя концепцию, предложенную нами, можно было бы рассчитать скорости адсорбции и инкорпорирова-

ния и показать корреляцию между энергией активации скорости диссоциативной адсорбции и теплотой хемосорбции кислорода.

Интересно отметить, что подобная корреляция наблюдается для обмена азота на нитридах [91], что указывает на возможность применения разработанной нами модели для изотопного обмена любого двухатомного газа.

Случай В (рис. 15; табл. 5) соответствует двухступенчатому механизму, с помощью которого можно описать кинетику изотопного обмена кислорода газовой фазы с оксидными материалами с преобладающим обменом по r_0 -типу. Функции распределения ρ_a и ρ_i также близки гауссовому виду (рис. 14а), что, как и в предыдущих двух случаях, приводит к гауссовому распределению вероятности инкорпорирования ϕ (рис. 15б). Средние значения скорости диссоциативной адсорбции кислорода ($\rho_a = 10^{17}$ ат · см⁻²с⁻¹) и инкорпорирования ($\rho_i = 2 \cdot 10^{16}$ ат · см⁻²с⁻¹). Поскольку $\rho_a > \rho_i$, рассмотренный случай соответствует лимитирующей стадии инкорпорирования кислорода и значениям вероятности инкорпорирования меньше, чем 0.5. Параметр (72) также близок единице и незначительно статистически значимо отличается в большую сторону, что соответствует отсутствию выраженной неоднородности поверхности.

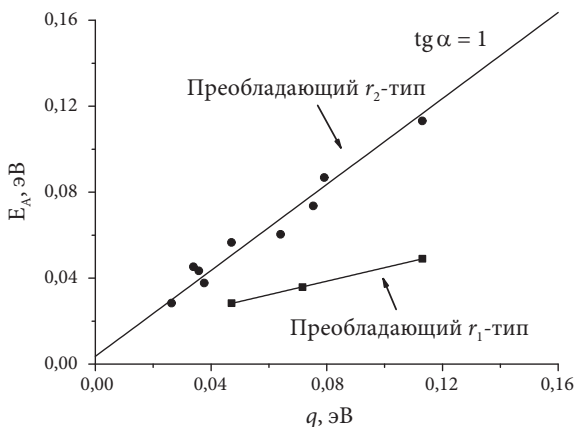


Рис. 13. Зависимость энергии активации r_1 - и r_2 -типа обмена кислорода для простых оксидов от изостерической теплоты хемосорбции кислорода [20]

Из предыдущих рассуждений в рамках предлагаемой нами модели становится очевидным, что для оксидов с лимитирующей стадией инкорпорирования корреляции между энергией активации r_0 -типа обмена кислорода с изостерической теплотой хемосорбции кислорода ожидать не приходится. В литературе известен лишь один такой пример — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [69].

Случай Г и **Д** относятся к процессам обмена кислорода с выраженной неоднородностью поверхности (рис. 14, 15). Для этих двух случаев наблюдается существенное отклонение соотношения (72) от единицы, а также выраженный несимметричный «негауссовый» вид функции распределения вероятности инкорпорирования. **Случай Г** может соответствовать обмену кислорода на порошкообразном материале с бимодальной функцией распределения частиц, что может определяться более мелким и, значит, более активным по отношению к стадии адсорбции частицам и менее активным более крупным частицам. В результате функция распределения скоростей диссоциативной адсорбции также имеет бимодальный вид, тогда как распределение скоростей инкорпорирования унимодально, поскольку материал, из которого сделаны гипотетические частицы, одинаков и для мелкой фракции, и для крупной.

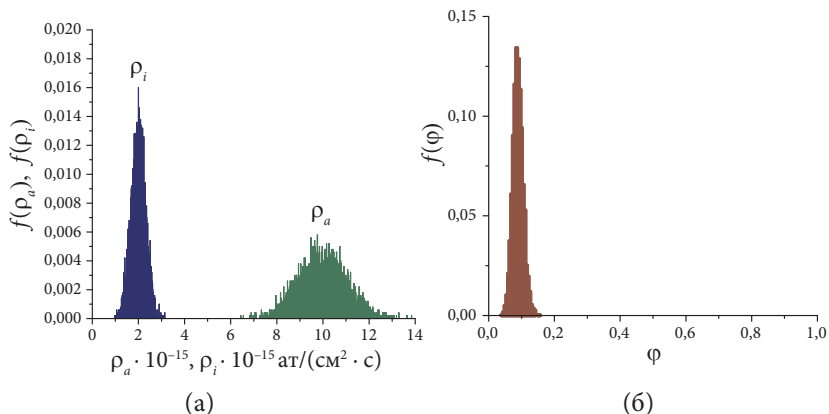


Рис. 14. **Случай В:**

а) функции распределения скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования; б) функция распределения вероятности инкорпорирования

Случай Д соответствует выраженной неравноценности адсорбционных центров по отношению к стадии инкорпорирования. Этот случай нами используется для интерпретации данных по изотопному обмену кислорода на поликристаллах никелита лантана, для которых характерна анизотропия диффузии в зависимости от преимущественной кристаллографической ориентации зерна в поликристалле (рис. 16). Поскольку стадия инкорпорирования может быть лимитирована диффузией кислорода к поверхности оксида, наличие анизотропии за счет существования на поверхности поликристалла зерен, по-разному ориентированных по отношению к «быстрым» и «медленным» каналам диффузии, может привести к довольно широкому разбросу значений скоростей инкорпорирования, так что на поверхности оксида присутствуют как центры адсорбции по r_0 -типу (то есть кислород не инкорпорировуется), так и центры адсорбции по r_2 -типу (кислород, как только адсорбировался, моментально инкорпорировуется). Это приводит к тому, что вероятность инкорпорирования может принимать весь спектр значений для таких образцов (от 0 до 1), а параметр (72) значительно отличается от единицы (см. табл. 5).

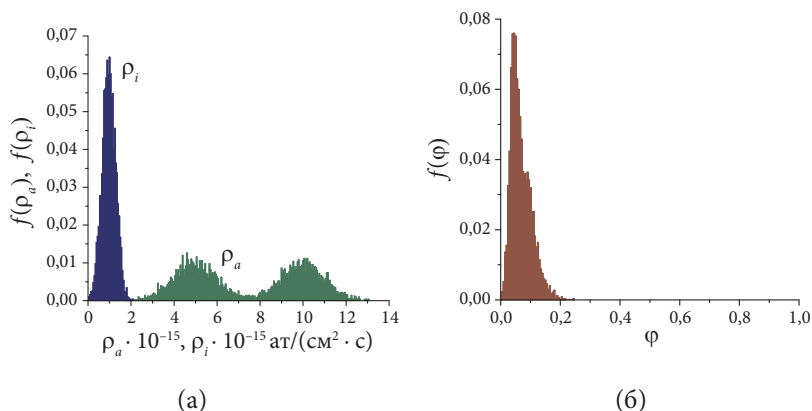


Рис. 15. Случай Г:

а) функции распределения скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования; б) функция распределения вероятности инкорпорирования

Таким образом, параметр, задаваемый выражением (72), для индивидуальных оксидов несет информацию о неравноценности адсорбционных центров к реакциям диссоциативной адсорбции и инкорпорирования. Далее параметр (72) будем называть **параметром неравноценности**.

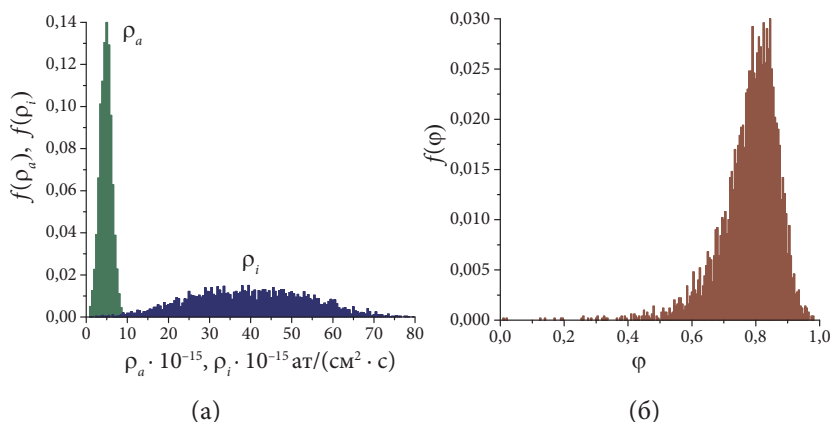


Рис. 16. **Случай Д:**

а) функции распределения скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования; б) функция распределения вероятности инкорпорирования

Формально **случай Г** и **случай Д** соответствуют выраженным r_0 - и r_2 -типам обмена кислорода, соответственно. Однако в отличие от рассмотренных **случаев Б** и **В**, средние значения скоростей обмена по r_0 - и r_2 -типу ничего не характеризуют. Гораздо более ценную информацию в данном случае несет параметр неравноценности (72).

Рассмотренный ряд примеров можно продолжить, перебирая различные варианты функций распределения скоростей элементарных актов. Проведенный анализ разработанной нами модели показал, что любое отличие в функциях распределения скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования приводит к тому, что параметр неравноценности (72) начинает отличаться от единицы в сторону увеличения. Поэтому его можно использовать как критерий применимости разработанной модели, а сам параметр неравноценности (72) может служить статистическим критерием

неоднородности поверхности, обусловленной неравноценностью адсорбционных центров.

Таким образом, можно сформулировать подход к анализу кинетических параметров изотопного перемешивания в реальных системах:

1) фиттинг кинетических зависимостей доли метки в газовой фазе от времени, нахождение параметров r_H , r , r_2 или r_0 , r_1 , r_2 ;

2) нахождение дисперсии кинетических параметров;

3) проверка уравнения связи (72) с учетом размаха варьирования входящих в него величин;

4) если параметр неравноценности (72) близок единице, то можно использовать двухступенчатую модель, в рамках которой достаточно рассчитать средние значения скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования по уравнениям связи (35);

5) если параметр неравноценности (72) имеет статистически значимые отклонения от единицы (больше единицы), необходимо рассматривать механизм обмена в рамках предложенной нами модели с учетом функции распределения скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования.

Если параметр неравноценности (72) больше единицы, это, вероятнее всего, указывает на неравноценность адсорбционных центров, но не дает ответа, по отношению к какому процессу — диссоциативной адсорбции и/или инкорпорирования. Истинные причины, разумеется, определяются отдельно в каждом конкретном случае.

2.9. Механизмы обмена кислорода газовой фазы с композиционными материалами

Используемый нами математический аппарат принципиально позволяет записать кинетические соотношения для процесса обмена кислорода на любом материале. Наиболее общим случаем является гетерофазный материал, на поверхности которого существуют несколько фаз и двух- и трехфазные границы, которые могут участвовать в процессе обмена кислорода.

Граф переноса атомов для такого объекта будет представлять k -дольный граф, в котором число k будет определяться количеством форм кислорода, участвующих в обмене (обмен на каждой фазе осуществляется по механизму диссоциативной адсорбции) (рис. 17). В более простом случае для каждой фазы (трехфазная граница в данном случае также рассматривается как отдельная фаза) граф переноса атомов можно представить в форме графа для механизма диссоциативной адсорбции (рис. 5), так что каждой фазе будет соответствовать *клика*. Все клики соединены как минимум одной вершиной, соответствующей форме кислорода в газовой фазе. При наличии реакций обмена между различными формами кислорода разных фаз граф переноса атомов будет *полным*.

На рис. 17 изображен общий вид графа переноса атомов для механизма обмена кислорода на композиционном материале. Вывод кинетических уравнений для такого графа возможен, однако лишен смысла, поскольку однозначно определить все его кинетические константы не представляется возможным. Рассмотрим ряд примеров.

Начнем с самого простого — изотопного обмена кислорода на смеси двух оксидов. Граф переноса атомов представляет собой две клики для двухступенчатого механизма диссоциативной адсорбции для каждой из двух фаз, соединенные одной общей вершиной, соответствующей форме кислорода в газовой фазе (рис. 18).

В этом случае изотопный обмен кислорода будет осуществляться отдельно на каждой фазе, и выражение для скорости межфазного обмена будет представлять линейную комбинацию скоростей обмена кислорода на каждой из двух фаз:

$$r_H = (n_1 r_{H1} + n_2 r_{H2}) \chi, \quad (135)$$

где r_{H1} , r_{H2} — скорости межфазного обмена кислорода для каждой из фаз; χ — доля обменоспособного кислорода в смеси оксидов; n_1 , n_2 — доля обменоспособного кислорода каждой из двух фаз. Для дальнейшего изложения будем считать весь кислород композиционного материала обменоспособным, то есть $\chi = 1$. Кинетические параметры такой системы однозначно определяются из свойств индивидуальных фаз.

Более интересным случаем является композиционный двухфазный материал, в котором сформировалась так называемая трехфазная область (область контакта газовой фазы и двух фаз в составе композиционного материала), каталитически активная к процессу изотопного обмена кислорода. В этом случае мы вынуждены рассматривать трехфазную область как отдельную фазу со своим значением скорости межфазного обмена. В самом простом случае не будем учитывать реакции обмена между формами кислорода двух фаз и трехфазной границы. Граф переноса атомов такого механизма представлен на рис. 19.

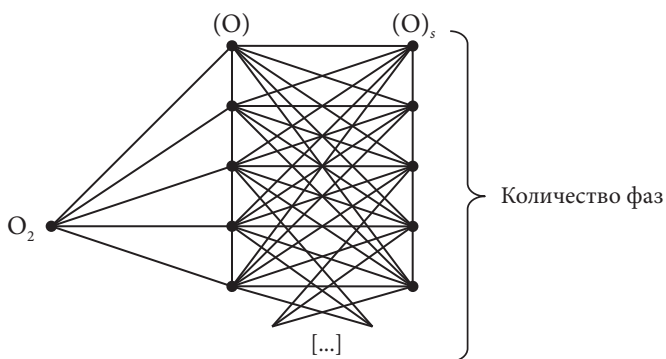


Рис. 17. Граф переноса атомов для механизма обмена на композиционном материале

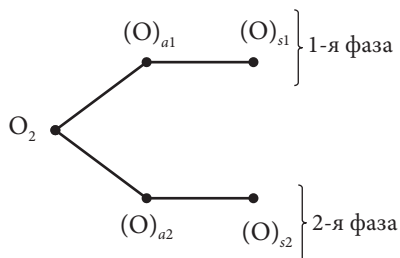


Рис. 18. Граф переноса атомов для механизма обмена кислорода газовой фазы со смесью двух оксидов

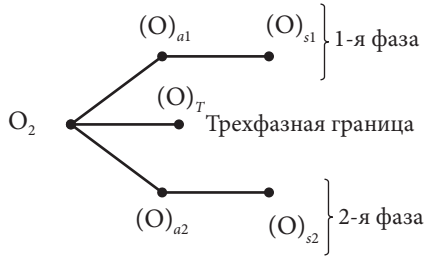


Рис. 19. Граф переноса атомов для механизма обмена кислорода газовой фазы с композиционным материалом без учета реакций обмена между формами кислорода разных фаз и трехфазной границы

В этом случае при записи выражения для скорости межфазного обмена нам необходимо ввести величину протяженности трехфазной границы L_{TPB} , связанную с количеством атомов N_T и долей n_T обменоспособного кислорода на трехфазной границе соотношением:

$$N_T = \frac{\Delta L_{TPB}}{\frac{4}{3} \pi r_{O^{2-}}^3} = n_T N_O, \quad (136)$$

где Δ — площадь эффективного сечения трехфазной границы; $r_{O^{2-}}$ — ионный радиус кислорода; N_O — общее количество атомов обменоспособного кислорода.

Выражение для скорости межфазного обмена имеет следующий вид:

$$r_H = n_1 r_{H1} + n_2 r_{H2} + n_T r_{TPB}, \quad (137)$$

где все обозначения сохранены, а r_{TPB} — скорость межфазного обмена на трехфазной границе.

На языке элементарных стадий рассмотренные случаи для смеси оксидов (135) соответствуют набору реакций (138)–(141), а с учетом обмена на трехфазной границе — (138)–(142).



$$(O)_{a1} + ()_{s1}^{\rho_{i1}} = ()_{a1} + (O)_{s1}, \quad (139)$$

$$O_2 + 2()_{a2}^{\rho_{a2}} = 2(O)_{a2}, \quad (140)$$

$$(O)_{a2} + ()_{s2}^{\rho_{i2}} = ()_{a2} + (O)_{s2}, \quad (141)$$

$$O_2 + 2()_T^{\rho_{TPB}} = 2(O)_T. \quad (142)$$

Скорости межфазного обмена кислорода для индивидуальных фаз (r_{H1} , r_{H2}) и на трехфазной границе r_{TPB} выражаются через скорости реакций диссоциативной адсорбции (ρ_{a1} , ρ_{a2} , ρ_{TPB}) и соответствующие вероятности инкорпорирования кислорода φ_{a1} , φ_{a2} и φ_{TPB} :

$$r_{H1} = \rho_{a1}\varphi_{a1}, \quad (143)$$

$$r_{H2} = \rho_{a2}\varphi_{a2}, \quad (144)$$

$$r_{TPB} = \rho_{TPB}\varphi_{TPB}. \quad (145)$$

Общая скорость обмена задается выражением:

$$r = n_1\rho_{a1} + n_2\rho_{a2} + n_T\rho_{TPB}, \quad (146)$$

а скорость обмена — по r_2 -типу:

$$r_2 = n_1\rho_{a1}\varphi_{a1}^2 + n_2\rho_{a2}\varphi_{a2}^2 + n_T\rho_{TPB}\varphi_{TPB}^2, \quad (147)$$

где $\varphi_{a1} = \frac{\rho_{i1}}{2\rho_{a1} + \rho_{i1}}$; $\varphi_{a2} = \frac{\rho_{i2}}{2\rho_{a2} + \rho_{i2}}$; $\varphi_{TPB} = 1$.

С помощью полученных выражений (137), (146) и (147) можно показать, что параметр (72) отличается от единицы. Так как в рассмотренных моделях для смеси оксидов и для композита с учетом адсорбции на трехфазной границе происходят две или три параллельные стадии диссоциативной адсорбции соответственно, то (72) будет больше единицы.

Кинетические параметры данной системы могут быть определены на основе кинетических констант индивидуальных компонентов, входящих в состав композита (ρ_{a1} , ρ_{a2} , φ_{a1} , φ_{a2}). Скорость диссоциа-

тивной адсорбции на трехфазной границе может быть определена из зависимости скорости межфазного обмена на композите от соотношения фаз, входящих в состав композита.

Проанализируем отличия моделей (135) и (137) на примерах зависимостей скорости межфазного обмена от доли второй фазы, показанных на рис. 21 для (135) пунктирной, а для (137) — сплошной линией. Для этого нам понадобится модель, описывающая зависимость протяженности трехфазной границы от соотношения фаз, входящих в состав композита. Воспользуемся формулой для протяженности ТФГ, выведенной в работе [92]:

$$L_{TPB} = K n_1 n_2 \left(3 + \frac{(z-3)\beta^2}{n_1 + n_2 \beta^2} \right) \left(3 + \frac{z-3}{n_1 + n_2 \beta^2} \right), \quad (148)$$

где K — коэффициент пропорциональности, не зависящий от долей фаз, входящих в состав композита; z — среднее координационное число, показывающее, сколько частиц одной фазы окружает одну частицу другой фазы; β — отношение средних диаметров частиц фаз.

Зависимость (148) имеет экстремальный вид, положение максимума зависит от параметра β (рис. 20). Подставляя (136) и (148) в (137), получим зависимость для скорости межфазного обмена от доли одной из фаз (n_2). Эта зависимость также носит экстремальный характер с максимумом, положение которого определяется зависимостью протяженности трехфазной границы (рис. 21).

Рассмотрим более сложную модель для описания процесса обмена кислорода газовой фазы с композиционным материалом, учитывающую реакции обмена между формами кислорода на поверхности оксидных фаз, входящих в состав композита, и на трехфазной границе (149)–(152).

$$(O)_{a1} + ()_T \xrightarrow{P_{a1T}} ()_{a1} + (O)_T, \quad (149)$$

$$(O)_{a2} + ()_T \xrightarrow{P_{a2T}} ()_{a2} + (O)_T, \quad (150)$$

$$(O)_T + ()_{s1} \xrightarrow{P_{i1T}} ()_T + (O)_{s1}, \quad (151)$$

$$(O)_T + ()_{s2}^{p_{i2T}} = ()_T + (O)_{s2}. \quad (152)$$

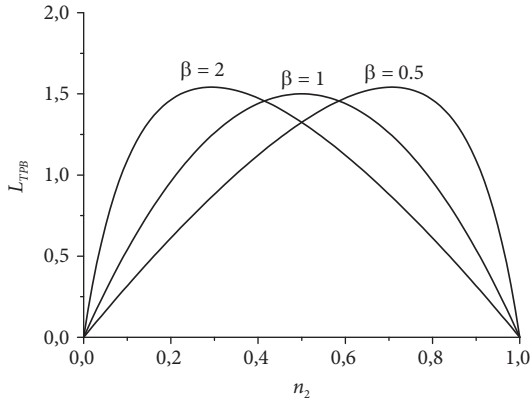


Рис. 20. Зависимость протяженности трехфазной границы от доли одной из фаз в композиционном материале при разном соотношении диаметров частиц ($z = 8$, функции нормированы на площадь)

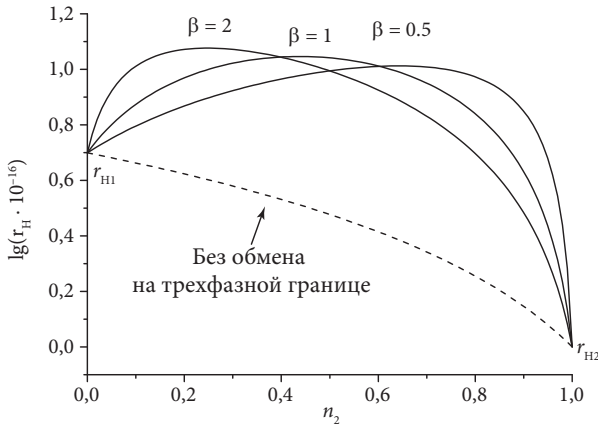


Рис. 21. Зависимость скорости межфазного обмена кислорода газовой фазы с композиционным материалом от доли второй фазы

В этом случае форма записи для скорости межфазного обмена будет такой же, как и в предыдущем случае (146). Существенная разница заключается в выражениях для вероятностей инкорпо-

рирования адатомов на поверхности первой и второй фаз, а также для формы кислорода на трехфазной границе. Граф переноса атомов этого механизма представлен на рис. 22.

Полученные выражения невозможно использовать для нахождения кинетических параметров модели. Общий вид зависимости скорости межфазного обмена кислорода композиционного материала от соотношения фаз соответствует формуле (137). В данном случае концентрационная зависимость протяженности трехфазной границы также будет определять положение экстремума на зависимости для скорости межфазного обмена. Подставляя некоторые численные значения для кинетических параметров, легко убедиться, что и в этом случае параметр неравноценности (72) также будет больше единицы.

Рассмотрим случай, когда параметр неравноценности (72) меньше единицы. Формально это означает довольно большое значение r_1 по сравнению с r_0 и r_2 . Ни один из предыдущих примеров нам не давал результата для соотношения (72) < 1 . Причина тому — отсутствие реакций диссоциативной адсорбции по r_1 -типу.

$$\begin{aligned} \varphi_{a1} = & (2\rho_{a1T}\rho_{a2}\rho_{e1} + \rho_{a1T}\rho_{a2T}\rho_{e1} + 2\rho_{a1T}\rho_{a2}\rho_{e2} + \rho_{a1T}\rho_{a2T}\rho_{e2} + \\ & + \rho_{a1T}\rho_{e1}\rho_{i2} + \rho_{a1T}\rho_{e2}\rho_{i2} + \rho_{a1T}\rho_{a2T}\rho_{i2} + \rho_{a1T}\rho_{a2}\rho_{i1} + \\ & + \rho_{a1T}\rho_{a2T}\rho_{i1} + 2\rho_{a2}\rho_{a2T}\rho_{i1} + 2\rho_{a2}\rho_{e1}\rho_{i1} + \rho_{a2T}\rho_{e1}\rho_{i1} + 2\rho_{a2}\rho_{e2}\rho_{i1} + \\ & + \rho_{a2T}\rho_{e2}\rho_{i1} + \rho_{a1T}\rho_{i1}\rho_{i2} + \rho_{a2T}\rho_{i1}\rho_{i2} + \rho_{e1}\rho_{i1}\rho_{i2} + \rho_{e2}\rho_{i1}\rho_{i2} + 4\rho_{a2}\rho_{i1}\rho_T + \\ & + 2\rho_{a2T}\rho_{i1}\rho_T + 2\rho_{i1}\rho_{i2}\rho_T) / \rho; \end{aligned} \quad (153)$$

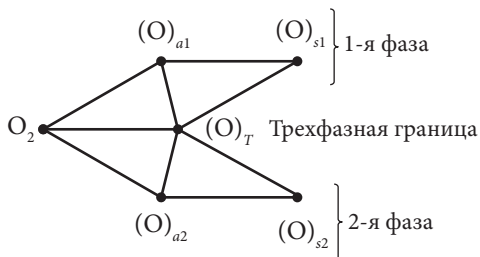


Рис. 22. Граф переноса атомов для механизма обмена кислорода газовой фазы с композиционным материалом с учетом реакций обмена между формами кислорода разных фаз и трехфазной границы

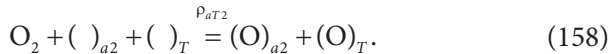
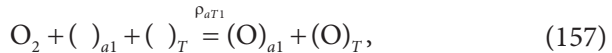
$$\begin{aligned} \varphi_{a2} = & (2\rho_{a1T}\rho_{a2}\rho_{e1} + \rho_{a1T}\rho_{a2T}\rho_{e1} + 2\rho_{a1T}\rho_{a2}\rho_{e2} + \rho_{a1T}\rho_{a2T}\rho_{e2} + \\ & + \rho_{a2T}\rho_{e1}\rho_{i1} + \rho_{a2T}\rho_{e2}\rho_{i1} + \rho_{a1T}\rho_{a2T}\rho_{i2} + \rho_{a2T}\rho_{a1}\rho_{i2} + \\ & + \rho_{a1T}\rho_{a2T}\rho_{i2} + 2\rho_{a1}\rho_{a1T}\rho_{i2} + 2\rho_{a1}\rho_{e1}\rho_{i2} + \rho_{a1T}\rho_{e1}\rho_{i2} + 2\rho_{a1}\rho_{e2}\rho_{i2} + \\ & + \rho_{a1T}\rho_{e2}\rho_{i2} + \rho_{a1T}\rho_{i1}\rho_{i2} + \rho_{a2T}\rho_{i1}\rho_{i2} + \rho_{e1}\rho_{i1}\rho_{i2} + \rho_{e2}\rho_{i1}\rho_{i2} + 4\rho_{a1}\rho_{i2}\rho_T + \\ & + 2\rho_{a1T}\rho_{i2}\rho_T + 2\rho_{i1}\rho_{i2}\rho_T) / \rho; \end{aligned} \quad (154)$$

$$\begin{aligned} \varphi_T = & (4\rho_{a1}\rho_{a2}\rho_{e1} + 2\rho_{a1}\rho_{a2T}\rho_{e1} + 2\rho_{a1T}\rho_{a2}\rho_{e1} + \rho_{a1T}\rho_{a2T}\rho_{e1} + \\ & + 4\rho_{a1}\rho_{a2}\rho_{e2} + 2\rho_{a1}\rho_{a2T}\rho_{e2} + 2\rho_{a1T}\rho_{a2}\rho_{e2} + \rho_{a1T}\rho_{a2T}\rho_{e2} + 2\rho_{a1}\rho_{e1}\rho_{i2} + \\ & + 2\rho_{a2}\rho_{e1}\rho_{i1} + \rho_{a1T}\rho_{e1}\rho_{i2} + \rho_{a2T}\rho_{e1}\rho_{i1} + 2\rho_{a1}\rho_{e2}\rho_{i2} + 2\rho_{a2}\rho_{e2}\rho_{i1} + \\ & + \rho_{a1T}\rho_{e2}\rho_{i2} + \rho_{a2T}\rho_{e2}\rho_{i1} + \rho_{e1}\rho_{i1}\rho_{i2} + \rho_{e2}\rho_{i1}\rho_{i2} + 2\rho_{a1}\rho_{a2T}\rho_{i2} + \\ & + \rho_{a1T}\rho_{a2T}\rho_{i2} + \rho_{a2T}\rho_{i1}\rho_{i2} + 2\rho_{a1T}\rho_{a2}\rho_{i1} + \rho_{a1T}\rho_{a2T}\rho_{i1} + \rho_{a1T}\rho_{i1}\rho_{i2}) / \rho; \end{aligned} \quad (155)$$

где

$$\begin{aligned} \rho = & 4\rho_{a1}\rho_{a1T}\rho_{a2} + 2\rho_{a1}\rho_{a1T}\rho_{a2T} + 4\rho_{a1}\rho_{a2}\rho_{a2T} + 2\rho_{a1T}\rho_{a2}\rho_{a2T} + \\ & + 4\rho_{a1}\rho_{a2}\rho_{e1} + 2\rho_{a1}\rho_{a2T}\rho_{e1} + 2\rho_{a1T}\rho_{a2}\rho_{e1} + \rho_{a1T}\rho_{a2T}\rho_{e1} + 4\rho_{a1}\rho_{a2}\rho_{e2} + \\ & + 2\rho_{a1}\rho_{a2T}\rho_{e2} + 2\rho_{a1T}\rho_{a2}\rho_{e2} + \rho_{a1T}\rho_{a2T}\rho_{e2} + 2\rho_{a1}\rho_{a1T}\rho_{i2} + 2\rho_{a1T}\rho_{a2}\rho_{i1} + \\ & + \rho_{a1T}\rho_{a2T}\rho_{i1} + 2\rho_{a1}\rho_{a2T}\rho_{i2} + 2\rho_{a2}\rho_{a2T}\rho_{i1} + \rho_{a1T}\rho_{a2T}\rho_{i2} + 2\rho_{a1}\rho_{e1}\rho_{i2} + \\ & + 2\rho_{a2}\rho_{e1}\rho_{i1} + \rho_{a1T}\rho_{e1}\rho_{i2} + \rho_{a2T}\rho_{e1}\rho_{i1} + 2\rho_{a1}\rho_{e2}\rho_{i2} + 2\rho_{a2}\rho_{e2}\rho_{i1} + \\ & + \rho_{a1T}\rho_{e2}\rho_{i2} + \rho_{a2T}\rho_{e2}\rho_{i1} + \rho_{a1T}\rho_{i1}\rho_{i2} + \rho_{a2T}\rho_{i1}\rho_{i2} + 8\rho_{a1}\rho_{a2}\rho_T + \\ & + 4\rho_{a1}\rho_{a2T}\rho_T + 4\rho_{a1T}\rho_{a2}\rho_T + 2\rho_{a1T}\rho_{a2T}\rho_T + \rho_{e1}\rho_{i1}\rho_{i2} + \rho_{e2}\rho_{i1}\rho_{i2} + \\ & + 4\rho_{a1}\rho_{i2}\rho_T + 4\rho_{a2}\rho_{i1}\rho_T + 2\rho_{a1T}\rho_{i2}\rho_T + 2\rho_{a2T}\rho_{i1}\rho_T + 2\rho_{i1}\rho_{i2}\rho_T \end{aligned} \quad (156)$$

Для композиционного материала вблизи трехфазной границы нам представляется оправданным ввести такие реакции:



Вид графа переноса атомов для такого механизма будет соответствовать рис. 23. Вид УИК можно представить в матричной форме:

$$AX = B, \quad (159)$$

где

$$A = \begin{pmatrix} (\rho_{aT1} + \rho_{a1T})n_1 & 0 & -\rho_{a1T}n_1 \\ 0 & (\rho_{aT2} + \rho_{a2T})n_2 & -\rho_{a2T}n_2 \\ -\rho_{a1T}n_T & -\rho_{a2T}n_T & (\rho_{aT1} + \rho_{aT2} + \rho_{a1T} + \rho_{a2T} + \rho_{e1} + \rho_{e2})n_T \end{pmatrix}$$

$$B = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ (\rho_{e1} + \rho_{e2})n_T \end{pmatrix}; \quad X = \begin{pmatrix} \varphi_{a1} \\ \varphi_{a1} \\ \varphi_T \end{pmatrix}$$

Выражения для вероятностей инкорпорирования будут иметь следующий вид:

$$\varphi_{a1} = \frac{\rho_{a1T}(\rho_{e1} + \rho_{e2})(\rho_{aT2} + \rho_{a2T})}{\rho'}, \quad (160)$$

$$\varphi_{a2} = \frac{\rho_{a2T}(\rho_{e1} + \rho_{e2})(\rho_{aT1} + \rho_{a1T})}{\rho'}, \quad (161)$$

$$\varphi_T = \frac{(\rho_{e1} + \rho_{e2})(\rho_{aT1} + \rho_{a1T})(\rho_{aT2} + \rho_{a2T})}{\rho'}, \quad (162)$$

$$\begin{aligned} \rho' = & (\rho_{aT1} + \rho_{aT2} + \rho_{e1} + \rho_{e2}) \cdot \\ & \cdot (\rho_{aT1}\rho_{aT2} + \rho_{aT1}\rho_{a2T} + \rho_{aT2}\rho_{a1T} + \rho_{a1T}\rho_{a2T}) + \\ & + \rho_{aT1}\rho_{aT2}\rho_{a1T} + \rho_{aT1}\rho_{aT2}\rho_{a2T} + \rho_{a1T}\rho_{a2T}\rho_{aT1} + \rho_{a1T}\rho_{a2T}\rho_{aT2} \end{aligned} \quad (163)$$

Если полагать, что скорости реакций (157) и (158) (ρ_{aT1} и ρ_{aT2} соответственно) довольно велики, можно показать, что в данном примере будет преобладать обмен кислорода по r_1 -типу. Для этого нужно учесть, что площадь фаз в составе композита велика по сравнению с зоной трехфазной границы, поэтому адсорбция будет протекать главным образом на поверхности компонентов композиционного материала.

Вероятности инкорпорирования адатомов, находящихся в адсорбционном слое фаз, входящих в состав композита, будут определяться скоростями процессов обмена между формами (149) и (150). Иными словами, лимитирующими стадиями выступают процессы (149) и (150), скорость которых может определяться диффузией адатомов по поверхности к области трехфазной границы (так называемый *спилловер-эффект*).

Под спилловер-эффектом понимают перенос частиц, адсорбированных на твердом теле, на находящееся с ним в контакте

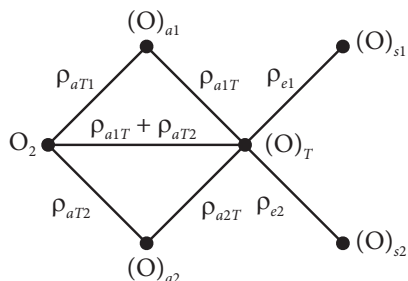


Рис. 23. Граф переноса атомов для механизма обмена кислорода газовой фазы с композиционным материалом с учетом реакций обмена между формами кислорода и адсорбции по r_1 -типу

другое твердое тело (как правило, менее активное по отношению к адсорбции). Спилlover происходит в результате поверхностной диффузии атомов, образовавшихся в результате диссоциативной адсорбции. Термин предложен в 1969 г. М. Бударом [93].

В качестве примера можно рассмотреть наиболее простой случай, если предположить, что адсорбция по r_1 -типу протекает вблизи трехфазной границы только на одной из двух фаз в составе композита. Тогда $\rho_{aT2} = \rho_{a2T} = \rho_{e2} = 0$. В этом случае вероятности инкорпорирования адатома одной из фаз и формы кислорода на трехфазной границе будет определяться следующими выражениями:

$$\varphi_{a1} = \frac{\rho_{a1T}\rho_{e1}}{\rho''}, \quad (164)$$

$$\varphi_{a1} = \frac{(\rho_{a1T} + \rho_{aT1})\rho_{e1}}{\rho''}, \quad (165)$$

$$\rho'' = (\rho_{aT1} + \rho_{aT2})(\rho_{e1} + \rho_{aT1}) + \rho_{aT1}\rho_{a1T}. \quad (166)$$

Если скорость стадии инкорпорирования формы кислорода на трехфазной границе велика по сравнению со скоростью обмена между адатомом одной из фаз и формой кислорода на трехфазной границе, то вероятность инкорпорирования адатома будет определяться скоростью обмена между формами — иными словами, скоростью реакции (149):

$$\varphi_{a1} = \frac{\rho_{a1T}}{\rho_{a1T} + \rho_{aT1}}. \quad (167)$$

Выражения для скорости межфазного обмена кислорода и общей скорости обмена кислорода имеют вид, соответствующий r_1 -типу обмена:

$$r = \rho_{aT1}, \quad (168)$$

$$r_H = \frac{1}{2} \rho_{aT1} \varphi_{a1}. \quad (169)$$

Таким образом, если в процессе обмена кислорода с композиционным материалом скорость адсорбции кислорода на трехфазной границе протекает по r_1 -типу с участием адатомов хотя бы одной из фаз, входящих в состав композита, а скорость инкорпорирования кислорода из формы на трехфазной границе велика, то скорость-определяющей стадией данного процесса будет реакция обмена между формами кислорода в адсорбционном слое одной из фаз и на трехфазной границе. Этот процесс может контролироваться скоростью диффузии адатомов по поверхности к области трехфазной границы и будет описываться r_1 -типом обмена кислорода. Если параллельно с описанным процессом существует вклад межфазного обмена на компонентах композиционного материала, то возможен вклад как r_0 -, так и r_2 -типа обмена кислорода. При довольно большой скорости диссоциативной адсорбции кислорода по r_1 -типу на трехфазной границе преобладающим будет r_1 -тип обмена кислорода, а **параметр неравноценности** (72) будет меньше единицы.

Приближенно концентрационную зависимость скорости межфазного обмена кислорода можно описать формулой

$$r_H = n_1 r_{H1} + n_2 r_{H2} + n_T (r_{HT} + n_1 r_{H1}^\circ + n_2 r_{H2}^\circ), \quad (170)$$

где сохранены прежние обозначения; r_{H1}° и r_{H2}° соответствуют вкладу процессов диссоциативной адсорбции кислорода на трехфазной границе по r_1 -типу. Если r_{H1}° и $r_{H2}^\circ = 0$, то формула (170) превращается в модель (146).

Существенную информацию о выборе в пользу той или иной модели для описания кинетики изотопного обмена кислорода газовой фазы с композиционным материалом несут соотношения скоростей трех типов обмена. Если параметр (72) больше или равен единице, то стоит оставаться в рамках более простой модели (146). Если параметр (72) меньше единицы, а концентрационная зависимость имеет выраженный максимум, как показано на рис. 21, то необходимо пользоваться моделью, учитывающей реакции обмена между формами кислорода на поверхности и процесс диссоциативной адсорбции кислорода вблизи трехфазной границы по r_1 -типу. Лимитирующей стадией в данном случае может быть диффузия адатомов по поверхности в зону трехфазной границы, определяющая тем самым существенную роль спилловер-эффекта в процессе обмена кислорода газовой фазы с композиционным материалом.

3. ОПИСАНИЕ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

3.1. Модель экспоненциальной кинетики обмена

Наиболее простой для описания кинетики обмена кислорода с оксидами является модель экспоненциальной кинетики обмена. Основное ее уравнение используется как граничное условие для более сложных моделей, поэтому оно требует подробного рассмотрения.

Когда поверхность образца однородна или скорость диффузии кислорода значительно превышает скорость межфазного обмена, можно полагать, что изменение содержания изотопа кислорода ^{18}O со временем протекает по экспоненциальному закону и справедливо уравнение (8). В западной литературе это уравнение известно как закон Мак-Кея [44].

Закон Мак-Кея выполняется для любой реакции изотопного перераспределения, в которой пренебрегается изотопными эффектами, и химический состав реагирующих компонентов не меняется в зависимости от концентрации изотопов [44]. Первый порядок изотопного обмена обусловлен вероятностным характером обмена и, таким образом, никак не связан с его механизмом [19]. В предыдущей главе мы показали, что уравнение (8) справедливо для всех рассмотренных механизмов обмена кислорода.

Уравнение (8) можно переписать в виде (171), заменяя долю изотопа ^{18}O на поверхности оксида на долю изотопа ^{18}O в системе после установления равновесия, используя уравнение материального баланса (172):

$$-N_g \frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = r_H S (\alpha - \alpha_\infty) (1 + \lambda), \quad (171)$$

$$N_g \alpha + N_0 \alpha_s = \alpha_\infty (N_g + N_0), \quad (172)$$

где α_∞ — доля изотопа ^{18}O в системе после установления равновесия; N_0 — количество обменоспособного кислорода, $\alpha_s = \alpha_\infty (1 + \lambda) - \lambda \alpha$, причем

$$\lambda = \frac{N_g}{N_0}. \quad (173)$$

После интегрирования уравнения (1.8) получаем (1.62, 1.63):

$$\int_{\alpha^0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{(\alpha - \alpha_\infty)} = \int_0^{\tau} -\frac{r_H S}{N_g} (1 + \lambda) d\tau, \quad (174)$$

$$\ln \frac{\alpha - \alpha_\infty}{\alpha^0 - \alpha_\infty} = -\frac{r_H S}{N_g} (1 + \lambda) \tau, \quad (175)$$

где α^0 — доля изотопа кислорода в газовой фазе в начальный момент времени.

Таким образом, на начальном участке зависимость α от времени в координатах $\ln(\alpha) = f(\tau)$ имеет линейный вид. Характерные зависимости доли изотопа кислорода ^{18}O изображены на рис. 24

в координатах $\alpha = f(\tau)$ и $\ln \frac{\alpha - \alpha_\infty}{\alpha^0 - \alpha_\infty} = f(\tau)$.

Поскольку экспериментальные данные, приведенные на рис. 24, в координатах $\ln \frac{\alpha - \alpha_\infty}{\alpha^0 - \alpha_\infty} = f(\tau)$ отличаются от модельной линейной

зависимости (пунктирная линия), то в общем случае это говорит о том, что кислород оксида является неравноценным. Это может быть обусловлено двумя факторами: неоднородностью поверхности и замедленностью диффузии изотопа в объем согласно [38]. Когда скорость диффузии кислорода в оксиде соизмерима со скоростью его межфазного обмена, для определения концентрации метки в газовой фазе необходимо использовать уравнение диффузии в твердом теле совместно с кинетическим уравнением обмена (8). Эта задача была решена рядом исследователей [43; 46; 47; 94–96] и будет рассмотрена в следующих разделах.

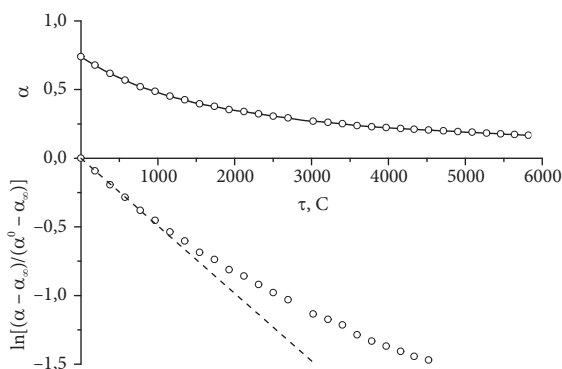


Рис. 24. Изменение концентрации изотопа ^{18}O в газе α со временем τ

Ниже рассмотрим подход, изложенный В. С. Музыкантовым в работе [38] для определения скорости межфазного обмена в случае неэкспоненциальной кинетики, обусловленной неоднородностью поверхности. Начальный участок кинетической кривой, как правило, хорошо описывается экспонентой (рис. 24). Параметры этой экспоненциальной функции можно довольно легко найти, если описать начальный участок кинетической кривой в координатах

$$\ln \frac{\alpha - \gamma}{\alpha^0 - \gamma} = f(\tau) \text{ прямой линией методом наименьших квадратов,}$$

где γ — некоторый параметр. Варьируя параметр γ , можно подобрать такое значение, при котором зависимость доли метки в газовой

фазе в координатах будет линейной. Тогда вычисление скорости межфазного обмена сведется к определению наклона полученной линейной зависимости.

Физический смысл рассмотренной аппроксимации заключается в сопоставлении исследуемой неоднородной поверхности с некоторой однородной, скорость межфазного обмена на которой равна средней скорости обмена на исследуемой неоднородной поверхности. В частности, когда весь обменоспособный кислород оксида равноценен (обменивается с одинаковой скоростью), параметр γ совпадает с равновесной концентрацией изотопа кислорода α_∞ , а механизм изотопного обмена исследуемого материала полностью описывается моделью его экспоненциальной кинетики согласно уравнению (175).

Когда обменоспособный кислород не равноценен, количество равноценного обменоспособного кислорода рассчитывается из найденного значения γ по уравнению (176). Тогда количество равноценного обменоспособного кислорода (χ) выражается количеством поверхностных монослоев оксида:

$$\chi = \frac{\alpha^0 - \gamma}{\gamma - \alpha_s^0} \frac{N_g}{N_s}, \quad (176)$$

где N_s — количество атомов кислорода в поверхностном монослое оксида; α_s^0 — доля изотопа кислорода на поверхности оксида в начальный момент времени.

Доля равноценного обменоспособного кислорода может характеризовать степень неоднородности исследуемой поверхности. Рассчитать долю равноценного обменоспособного кислорода можно по уравнению:

$$\chi = \frac{(\alpha^0 - \gamma)(\alpha_\infty - \alpha_s^0)}{(\gamma - \alpha_s^0)(\alpha^0 - \alpha_\infty)}. \quad (177)$$

Линеаризующий параметр γ можно оценить, не прибегая к построению экспериментальных данных в координатах $\ln \frac{\alpha - \gamma}{\alpha^0 - \gamma} = f(\tau)$.

Это можно также осуществить, используя современные математические пакеты для минимизации суммы квадратов отклонений экспериментальных значений доли метки в газовой фазе и рассчитанных по уравнению (78), варьируя значения γ и r_H :

$$\alpha = \gamma + (\alpha^0 - \gamma) \exp \left(-\frac{r_H S}{N_g} (1 + \lambda) \tau \right). \quad (178)$$

Этот подход может быть использован и для более сложных уравнений, описывающих зависимость доли метки в газовой фазе от времени, к примеру, учитывающих диффузию кислорода в объеме исследуемого оксида.

3.2. Модели, учитывающие диффузию кислорода в оксиде

Рассмотрим модели, описывающие кинетику изотопного обмена кислорода с учетом конечной скорости диффузии в объеме твердого тела. Выделяется две группы методов с использованием стабильных изотопов, дающих информацию о диффузии метки в объеме твердого тела: первая — с анализом изотопного состава газовой фазы, вторая — с анализом изотопного состава твердого тела. Все разработанные модели опираются на решение уравнения Фика:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = D \nabla^2 \alpha, \quad (179)$$

где D — коэффициент диффузии кислорода для метода изотопного обмена кислорода, в общем случае соответствующий коэффициенту диффузии изотопа кислорода.

Принципиальным отличием существующих моделей для описания кинетики изотопного обмена кислорода в системе «газообразный кислород — оксид» являются граничные условия. Так, для методов с анализом изотопного состава твердого тела уравнения имеют более простой вид, поскольку предполагается, что изотопный состав газовой фазы остается постоянным. Этого пытаются достичь

и экспериментально, проводя обжиг в атмосфере, содержащей изотоп, при высоком давлении кислорода и высоких концентрациях изотопа. Граничное условие для моделей с анализом изотопного состава твердого тела выглядит следующим образом:

$$-D \frac{\partial \alpha_v}{\partial x} \Big|_{x=0} = r_H (\alpha^0 - \alpha_s), \quad (180)$$

где α_v — доля изотопа кислорода в твердом теле;

Наиболее часто используются две модели, решения для которых получены Дж. Крэнком [95] для концентрации метки в твердом теле как функции координаты и времени $C(x, \tau)$, для геометрии полубесконечной пластины (181) и для геометрии пластины конечной толщины (182):

$$C(x, \tau) = \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}} \right) - \left[\exp \left(\frac{kx}{D} + \frac{k^2 \tau}{D} \right) \times \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}} + k\sqrt{\frac{\tau}{D}} \right) \right], \quad (181)$$

$$C(x, \tau) = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{2L \cos(2\beta_n x / l) \exp(-4\beta_n^2 D \tau / l^2)}{(\beta_n^2 + \Lambda^2 + \Lambda) \cos \beta_n} \right], \quad (182)$$

где k — коэффициент обмена, связанный со скоростью межфазного обмена через концентрацию кислорода в объеме твердого тела, C_o (183); β_n — положительные корни уравнения (184); Λ — параметр, связанный с толщиной образца, коэффициентом обмена и коэффициентом диффузии кислорода (185),

$$k = \frac{r_H}{C_o}, \quad (183)$$

$$\beta \tan \beta = \Lambda, \quad (184)$$

$$\Lambda = l \frac{k}{D}. \quad (185)$$

Очевидно, что модели, полученные для анализа изотопного состава твердого тела, не годятся для методов с анализом изотопного состава газовой фазы, поскольку не соблюдается условие (180).

Наиболее известные модели для метода изотопного обмена кислорода, учитывающие диффузию в объеме твердого тела, получены К. Э. Цимменсом с соавторами [96], Р. Хаулем с соавторами [94] и К. Клиром с соавторами [39].

Общий случай рассмотрен в работе К. Клира с соавторами. В модели принимается, что количество адсорбированных атомов кислорода пренебрежимо мало по сравнению с количеством атомов или ионов кислорода поверхности оксида, и обменивающиеся атомы эквивалентны, то есть поверхность однородна.

В этом случае кинетика изотопного обмена между газовой фазой и поверхностью оксида подчиняется уравнению (8). Для описания диффузии вводится уравнение Фика (179). Твердое тело рассматривается в виде пластины, цилиндра или шара. Из условия материального баланса вытекает следующее граничное условие:

$$N_s \frac{\partial \alpha_s}{\partial \tau} = r_H S (\alpha - \alpha_s) - \frac{v N_v D}{L} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} \right) \Big|_{x=L}, \quad (186)$$

$$N_s = \rho \cdot S_{\text{уд}} \cdot r_{\text{O}^{2-}} \cdot N_0, \quad (187)$$

где v — 1, 2, 3 для пластины, цилиндра и шара, соответственно; N_s — количество атомов кислорода на поверхности оксида; N_v — количество атомов кислорода в объеме оксида; N_g — количество атомов или ионов кислорода в газовой фазе; L — полутолщина пластины, радиус цилиндра или шара в зависимости от геометрии образца (v); x — положение точки от середины пластины, оси цилиндра или от центра шара; ρ — плотность образца; $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность образца; $r_{\text{O}^{2-}}$ — радиус иона кислорода; все остальные обозначения те же, что были приняты ранее.

Второе граничное условие вытекает из симметрии задачи

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} = 0. \quad (188)$$

Кроме того, задаются начальные условия: при $\tau = 0$ $\alpha = \alpha^0$, $\alpha_s = \alpha_s^0$.

Решение уравнения Фика в указанных условиях, полученное К. Клиром с соавторами [39], имеет следующий вид:

$$\alpha(\tau) = \alpha_{\infty} + (\alpha^0 - \alpha_S^0) \sum_{n=1}^{\infty} B_{v_n}^{-1} \cdot \exp \left[-\frac{D\beta_{v_n}^2}{L^2} \tau \right], \quad (189)$$

где приняты следующие обозначения:

$$\begin{aligned} B_{v_n} = & \frac{v}{2} \left(1 + \frac{N_s}{N_g} + \frac{N_v}{N_g} \right) + \\ & + \beta_{v_n}^2 \left[\frac{(N_g/2) + N_s + (N_s^2/2N_g)}{vN_v} + \frac{D}{HSL^2} \left(N_g - v \frac{N_g}{2} - vN_s - vN_v \right) \right] + \\ & + \beta_{v_n}^4 \left[(N_s + N_v) \frac{vN_g D^2}{2(HS)^2 L^4} - (N_s + N_g) \frac{N_s D}{vN_v HSL^2} \right] + \beta_{v_n}^6 \left[\frac{N_s^2 N_g D^2}{2vN_v (HS)^2 L^4} \right], \end{aligned} \quad (190)$$

β_{v_n} — корни следующего трансцендентного уравнения:
для пластины ($v = 1$):

$$F(\beta) \equiv \frac{\beta \left(1 + (N_s/N_g) - \beta^2 (N_s D / HSL^2) \right)}{(N_v/N_g) - \beta^2 (N_v D / HSL^2)} = -\text{tg}(\beta), \quad (191)$$

для цилиндра ($v = 2$):

$$\frac{F(\beta)}{2} = -\frac{J_1(\beta)}{J_0(\beta)}, \quad (192)$$

для шара ($v = 3$):

$$\frac{F(\beta)}{3} = -\frac{1}{\beta} + \text{ctg}(\beta), \quad (193)$$

(J_1 и J_2 — функции Бесселя первого и нулевого порядков соответственно). Корни этих уравнений просты, вещественны и образуют бесконечную систему β_{v_n} ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$), $\beta_{v_0} = 0$.

Основную трудность в расчетах по приведенным выше формулам представляет решение нелинейного уравнения на определенном отрезке для получения каждого члена ряда в формуле (190).

К. Э. Цимменсом и Р. Хаулем с соавторами для зависимости (189) были получены коротковременные асимптотики [94; 96]. В случае конечной скорости межфазного обмена для геометрии пластины асимптотика имеет следующий вид:

$$\frac{\alpha - \alpha_s^0}{\alpha^0 - \alpha_s^0} = \frac{1 + \beta}{2\beta} \operatorname{erfc}\left((1 - \beta)\gamma\sqrt{\tau}\right) - \frac{1 - \beta}{2\beta} \operatorname{erfc}\left((1 + \beta)\gamma\sqrt{\tau}\right), \quad (194)$$

$$\text{где } \gamma = \frac{r_H SL}{2N_V \sqrt{D}}, \quad \beta = \sqrt{1 - \frac{4N_V D}{\lambda r_H SL^2}}, \quad (195)$$

и приняты следующие сокращения:

$$\operatorname{erfc}(z) \equiv \exp(z^2) \operatorname{erf}(z) \equiv \exp(z^2)(1 - \operatorname{erf}(z)), \quad (196)$$

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt. \quad (197)$$

Для бесконечной скорости межфазного обмена формула (194) принимает следующий вид:

$$\frac{\alpha - \alpha_s^0}{\alpha^0 - \alpha_s^0} = \exp\left(\frac{D\tau}{\lambda^2 L^2}\right) \cdot \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{D\tau}}{\lambda L}\right)\right). \quad (198)$$

Расчет скорости межфазного обмена кислорода и коэффициента диффузии кислорода по модели К. Клира с соавторами [39] в данной работе проводился с помощью разработанного нами программного обеспечения [97]. Суть метода поиска этих параметров заключается в минимизации функции суммы квадратов отклонений Φ рассчитанных значений доли изотопа кислорода ^{18}O в газовой фазе от экспериментальных:

$$\Phi = \sum_{i=0}^{N_{\text{pnt}}} \left(\alpha_i^{\text{cal}} - \alpha_i^{\text{exp}} \right)^2, \quad (199)$$

где индексы *cal* и *exp* относятся к рассчитанным и экспериментально полученным значениям доли метки в газовой фазе, соответственно; *i* — номер точки; N_{pnt} — общее число экспериментальных точек.

Для оценки точности определения варьируемых параметров (r_H и D) из экспериментальных зависимостей использовали *метод построения изолинии ошибок*. Функция суммы квадратов отклонений имеет локальный (он же глобальный) минимум в области найденной точки при подборе значений параметров варьирования. Значение самой функции суммы квадратов отклонений в точке минимума значительно меньше той ошибки, с которой определяются экспериментальные значения доли изотопа кислорода ^{18}O в газовой фазе от времени. Если провести сечение функции суммы квадратов отклонений $\Phi = f(r_H, D)$ плоскостью $\Phi = \Phi_0$, где Φ_0 — так называемая константа изолинии ошибки, значение суммы квадратов отклонений из расчета погрешности эксперимента, то полученная замкнутая кривая будет ограничивать область, в пределах которой определены варьируемые величины (r_H и D). Константа изолинии ошибки определялась экспериментально из холостого опыта и составила $2 \cdot 10^{-3}$ для 300 точек.

3.3. Модель изотопного обмена кислорода с двумя последовательными стадиями диффузии

Предыдущие модели рассматривали постоянную скорость диффузии во всем объеме образца. Однако нередко ситуации, когда скорость переноса кислорода в некоторой «приповерхностной» области оксида отличается от объемной [98]. Поэтому А. Н. Езиным с соавторами была разработана модель двухслойной диффузии и обмена в предположении, что коэффициент диффузии изотопов вблизи поверхности отличается от объемного [46; 99].

В данной модели рассматривается образец в форме пластины, помещенный в замкнутый контур с газом, содержащим $N_g/2$ молекул кислорода. Считается, что в «приповерхностном» слое образца толщиной Δ содержится $N_i/2$ атомов кислорода (с каждой стороны), а коэффициент диффузии изотопов на поверхности D_i отличается от объемного D_v . Объемная часть образца имеет толщину $2L$ и содержит N_v атомов кислорода. Рассматривается ситуация, когда величины N_g , N_i , N_v постоянны. Записываются гранич-

ные и начальные условия (200–203), а также два уравнения Фика: для «приповерхностной» области и для объема образца (204, 205). На рис. 25 представлена схема модели двухслойной кинетики обмена, описываемой уравнениями (200–205), в сравнении с моделью К. Клира с соавторами.

Подробное изложение модели представлено в [99]. Отметим, что подобно модели К. Клира с соавторами, в двухслойной модели также получается зависимость доли изотопа ^{18}O от времени в виде бесконечного ряда, в члены которого входят корни трансцендентного уравнения, куда, в отличие от модели К. Клира с соавторами, входят два коэффициента диффузии: в «приповерхностной» области и в объеме исследуемого материала (D_V , D_l).

$$\alpha_V(x, 0) = \alpha_V^0, \alpha(0) = a^0, \quad (200)$$

$$-N_s \frac{\partial \alpha}{\partial t} = r_H S(\alpha - \alpha_s), \quad (201)$$

$$r_H S(\alpha - \alpha_s) = \frac{N_l}{\Delta} D_l \frac{\partial \alpha_V}{\partial x} \Big|_{x=L+\Delta}, \quad (202)$$

$$-\frac{N_V}{L} D_V \frac{\partial \alpha_V}{\partial x} \Big|_{x=L-0} = -\frac{N_l}{\Delta} D_l \frac{\partial \alpha_V}{\partial x} \Big|_{x=L+0}, \quad (203)$$

$$\frac{\partial \alpha_V}{\partial t} = D_l \frac{\partial^2 \alpha_V}{\partial x^2}, L \leq x \leq L + \Delta, \quad (204)$$

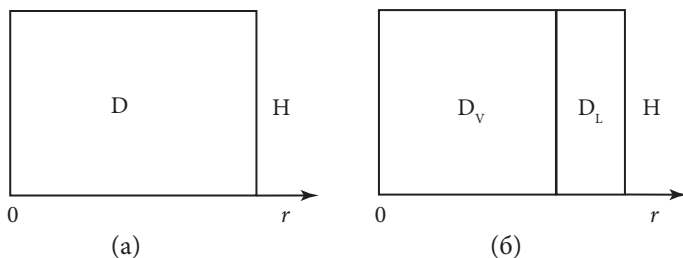


Рис. 25. Иллюстрация модели К. Клира с соавторами (а) и модели А. Н. Езина с соавторами (б) для двух последовательных стадий диффузии кислорода

$$\frac{\partial \alpha_v}{\partial t} = D_v \frac{\partial^2 \alpha_v}{\partial x^2}, 0 \leq x \leq L. \quad (205)$$

Зависимость доли изотопа кислорода ^{18}O от времени имеет вид (206):

$$\alpha(\tau) = \gamma_0 + (\alpha^0 - \alpha_s^0) \sum_{n=1}^{\infty} B_n^{-1} \cdot \exp(-\beta_n^2 \tau), \quad (206)$$

где приняты следующие обозначения:

$$\begin{aligned} B_n = \frac{1}{2} \left\{ 1 + N_g \beta_n \left[\frac{1}{Sr_H} \left(\frac{Sr_H}{N_g} - \beta_n^2 \right) \times \left(-(N_l + N_v) \cos \frac{L}{\sqrt{D_v}} \beta_n \cos \frac{\Delta}{\sqrt{D_l}} \beta_n + \right. \right. \right. \\ \left. \left. + \left(N_l \frac{L}{\Delta} \sqrt{\frac{D_l}{D_v}} + N_v \frac{\Delta}{L} \sqrt{\frac{D_v}{D_l}} \right) \times \sin \frac{L}{\sqrt{D_v}} \beta_n \sin \frac{\Delta}{\sqrt{D_l}} \beta_n \right) + \beta_n \left(\left(\frac{L}{\sqrt{D_v}} + \right. \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{N_v}{Sr_H} \frac{\sqrt{D_v}}{L} + \frac{N_v}{N_l} \left(\frac{\Delta}{\sqrt{D_l}} \right)^2 \frac{\sqrt{D_v}}{L} \right) \times \sin \frac{L}{\sqrt{D_v}} \beta_n \cos \frac{\Delta}{\sqrt{D_l}} \beta_n + \left(\frac{\Delta}{\sqrt{D_l}} \frac{N_l + N_v}{N_l} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{N_l}{Sr_H} \frac{\sqrt{D_l}}{\Delta} \right) \times \cos \frac{L}{\sqrt{D_v}} \beta_n \sin \frac{\Delta}{\sqrt{D_l}} \beta_n \right] \times \left[N_v \frac{\sqrt{D_v}}{L} \sin \frac{L}{\sqrt{D_v}} \beta_n \cos \frac{\Delta}{\sqrt{D_l}} \beta_n + \right. \\ \left. \left. + N_l \frac{\sqrt{D_l}}{\Delta} \cos \frac{L}{\sqrt{D_v}} \beta_n \sin \frac{\Delta}{\sqrt{D_l}} \beta_n \right]^{-1} \right\}, \quad (207) \end{aligned}$$

а β_n — положительные корни следующего уравнения:

$$\begin{aligned} g(\beta) \equiv \frac{\cos \frac{L}{\sqrt{D_v}} \beta \cdot \cos \frac{\Delta}{\sqrt{D_l}} \beta - \frac{N_v}{N_l} \frac{\Delta}{L} \sqrt{\frac{D_v}{D_l}} \sin \frac{L}{\sqrt{D_v}} \beta \cdot \sin \frac{\Delta}{\sqrt{D_l}} \beta}{\frac{N_l}{Sr_H} \frac{\sqrt{D_l}}{\Delta} \cos \frac{L}{\sqrt{D_v}} \beta \cdot \sin \frac{\Delta}{\sqrt{D_l}} \beta + \frac{N_v}{Sr_H} \frac{\sqrt{D_v}}{L} \sin \frac{L}{\sqrt{D_v}} \beta \cdot \cos \frac{\Delta}{\sqrt{D_l}} \beta} + \\ + \frac{SH}{N_g} \beta^{-1} - \beta = 0. \quad (208) \end{aligned}$$

В заключение отметим, что несмотря на то, что модель А. Н. Езина с соавторами разрабатывалась для выделения вклада в диффузионный процесс в некоторой «приповерхностной» области, в самой модели не задается никаких ограничений для размера данной области. Таким образом, принципиально возможно описывать диффузионный процесс с помощью модели А. Н. Езина с соавторами для любого «двухслойного» объекта, где коэффициенты диффузии кислорода отличаются. Частным случаем такого «двухслойного» объекта является симметричная ячейка на основе кислород-ионного электролита, по сторонам которой нанесены электродные материалы, обладающие долей кислород-ионной проводимости. Применение двухслойной модели А. Н. Езина с соавторами для симметричных ячеек нами впервые было показано в работе [100].

3.4. Модель изотопного обмена кислорода с двумя параллельными процессами обмена и диффузии

Более сложной диффузионной задачей является модель для описания кинетики изотопного обмена кислорода газовой фазы с поликристаллическим материалом, где выражен вклад диффузии не только в объеме зерен, но и по границам зерен.

Для твердооксидных электролитов традиционным методом разделения вкладов в общее удельное электрическое сопротивление материала проводимости в объеме и по границам зерен является метод импедансной спектроскопии, разработанный независимо Дж. Бауэрле [101] и М. В. Перфильевым с соавторами [102–105]. Данный метод опробован на большом ряде оксидных кислород-ионных и протонных электролитов [101–106]. Наиболее распространенной ситуацией является более высокое значение сопротивления границ зерен по сравнению с объемом. Гораздо меньше работ можно найти для смешанных кислород-ионных и электронных проводников. Последнее, видимо, связано с отсутствием надежных методов для разделения процессов, свойственных объему и границам зерен. В особенности это касается ионного транспорта, поскольку выделение, например, кислород-ионной проводимости без учета транспорта

по объему и границам зерен на фоне довольно высокой дырочной проводимости является довольно непростой экспериментальной задачей. Чаще всего используемый метод ЭДС для определения чисел переноса здесь не дает результата [107]. В ряде случаев задачу удается решить с использованием поляризационных методов (метод Хебба-Вагнера) [108; 109].

Для изучения процессов массопереноса по границам зерен путем изотопного обмена используют методы исследования бикристаллов. В этом случае транспорт вблизи границы между двумя «зернами» описывается моделью, предложенной Дж. Фишером с соавторами [110]. В данной модели рассматривается кристалл с изотропным коэффициентом диффузии, разделенный на две пластины, соединенные вместе, перпендикулярно поверхности пластины.

Рассматривается ситуация, когда коэффициент диффузии по границам (D_{gb}) выше по сравнению с объемом (D_b). Таким образом, профиль распределения концентрации диффузионно распространяющегося вещества вдоль границы бикристалла имеет V-образную форму (рис. 26). Описанный способ является, по сути, искусственным, поскольку дефектная структура и химический состав получающейся границы между «зернами» бикристалла далеки от реальной, свойственной поликристаллическим образцам. Границы зерен, как правило, имеют более сложную аморфизированную структуру. Вблизи границ происходят сегрегация примесей и появление зерен дополнительных фаз, что показано в ряде работ на примере электролита $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ со структурой флюорита [98; 111–113].

Другая модель, описывающая диффузионный профиль для поликристаллических образцов, предложена Л. Харрисоном с соавторами [114]. В данном случае рассматривается диффузия как вдоль границ, так и в латеральном, перпендикулярном границам направлении. Авторы работы выделяют три возможных режима и соответствующие им профили распределения концентрации диффузионно распространяющегося вещества в зависимости от соотношения коэффициентов диффузии по границам и в объеме зерна (рис. 27 (а–в)).

Первый случай соответствует преобладающей диффузии в объеме зерна, когда выполняются условия (209) (рис. 27а). Другому крайнему случаю соответствуют преобладание диффузии по границам

зерен и условия (210) (рис. 27б). Наконец, промежуточной ситуации, когда коэффициенты диффузии по границам зерен и в объеме сопоставимы по величине, соответствуют рис. 27в и условия (211):

$$D_b \gg D_{gb}; \sqrt{D_{эфф} t} \gg d, \quad (209)$$

$$D_b \ll D_{gb}; \delta \ll \sqrt{D_{эфф} t}, \quad (210)$$

$$D_b \sim D_{gb}; \delta < \sqrt{D_{эфф} t} < d, \quad (211)$$

где d и δ — линейный размер зерна и границы между зернами, соответственно.

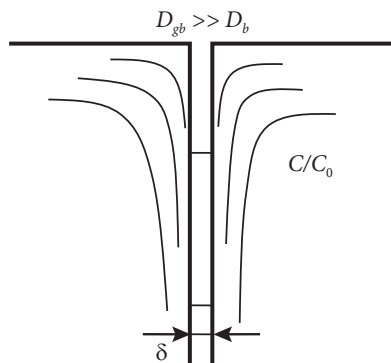


Рис. 26. Фронт диффузии вдоль границы бикристалла по модели [110]

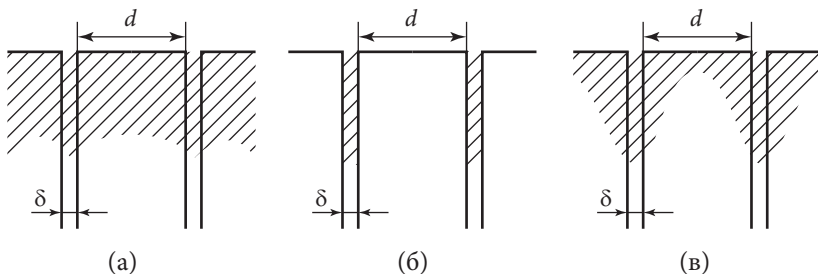


Рис. 27. Профиль распространения вещества при диффузии в поликристалле согласно модели Харрисона [114]:

а) $D_b \gg D_{gb}$; б) $D_b \ll D_{gb}$; в) $D_b \sim D_{gb}$

Традиционно используемый метод изотопного обмена с анализом профиля распределения концентрации метки по глубине образца (метод изотопного профилирования) с помощью метода вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) позволяет оценить некоторый эффективный коэффициент диффузии кислорода [115]. Когда в поликристалле преобладает диффузия в объеме зерна, полученный эффективный коэффициент диффузии кислорода будет в достаточной степени соответствовать объемному. По-видимому, в этом случае при использовании линейного профилирования на поперечном срезе образца, подвергнутого обжигу в атмосфере изотопа кислорода ^{18}O , или при анализе изотопного состава поверхности образца, совмещенного с послойным ионным травлением в направлении диффузии изотопа, вклад процесса диффузии по границам зерен для обычных поликристаллических образцов с микронным размером зерен незначителен и будет проявляться в виде фоновой концентрации изотопа кислорода ^{18}O в объеме твердого тела.

Используя метод спектроскопии медленных ионов, при малых энергиях травления удастся добиться локального анализа распределения метки в образце [116]. По сути, такой способ позволяет анализировать распределение изотопа в отдельном зерне. Так, в работе [117] показано, что для манганита лантана-стронция, исследованного стандартным методом изотопного профилирования (ВИМС) и методом профилирования в зерне (спектроскопия медленных ионов), статистически значимого отличия в найденном коэффициенте диффузии кислорода нет.

Лишь в ситуации, характерной для рис. 276, когда коэффициент диффузии по границам существенно отличается по величине от объемного (на пять и более порядков), и при этом поликристаллический образец содержит достаточное количество границ между зернами, возможно однозначно его оценить с помощью метода изотопного профилирования [118; 119].

Аналитическое решение диффузионной задачи для концентрационных зависимостей в объеме твердого тела получено в работах [120; 121]. Решение, полученное А. Ле Клэр с соавторами [120], используется для оценки коэффициента диффузии кислорода

по границам зерен из данных метода изотопного профилирования [122; 123].

В модели, предложенной Ле Клэр [123], рассматривается двумерная задача, в которой распространение фронта диффузии в объеме зерна осуществляется вдоль границы между зернами. Для этого вводится два уравнения диффузии (граница между зернами лежит вдоль оси y):

$$D_b \left(\frac{d^2 C}{dx^2} + \frac{d^2 C}{dy^2} \right) = \frac{dC}{d\tau}, \quad (212)$$

$$D_{gb} \left(\frac{d^2 C_{gb}}{dx^2} + \frac{d^2 C_{gb}}{dy^2} \right) = \frac{dC_{gb}}{d\tau}, \quad (213)$$

а также граничные условия:

$$\frac{2D_b}{\Delta} \frac{dC}{dx} + D_{gb} \frac{d^2 C}{dy^2} = \frac{dC}{d\tau}, \quad (214)$$

$$C(x, y, \tau) = C_0; \quad \tau \geq 0; \quad y = 0. \quad (215)$$

Решение, полученное Ле Клэр, дает приближенное соотношение для оценки коэффициента диффузии по границам зерен:

$$D_{gb} \delta = 0.661 \left(\frac{4D_b}{\tau} \right)^{1/2} \left[-\frac{d \ln C(x)}{dx^{6/5}} \right]^{-5/3}. \quad (216)$$

Для этого концентрационный профиль необходимо построить в координатах $\ln C(x) = x^{6/5}$. Пример такой зависимости приведен на рис. 28. Если в этих координатах наблюдается два участка, то второй участок соответствует диффузии по границам зерен. По наклону зависимости на этом участке может быть рассчитан коэффициент диффузии по границам зерен.

Используя изложенный в работе [122] метод, удалось оценить порядок величины $\delta \times D_{gb}$, который составляет $\sim 10^{-17}$ см³/с при $T = 900$ °С и 21 кПа кислорода для оксида на основе манганита лантана. Если полагать толщину границы зерен порядка несколь-

ких единиц нм, тогда величина гранично-зеренного коэффициента диффузии кислорода составит $\sim 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, что выше на три порядка по сравнению с объемным $\sim 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$.

Еще одним примером является оксид SrZrO_3 . В работе [123] показано, что коэффициент диффузии кислорода в объеме, который составил при $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ и 21 кПа $2.3 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$, меньше примерно на четыре порядка по сравнению с коэффициентом диффузии кислорода по границам зерен, составляющего при этих же условиях $7.1 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$.

Аналитические решения для быстрого транспорта по границам зерен получены в работе У. Прэйса с соавторами [124]. Авторы этой работы рассматривают два случая в зависимости от соотношения между коэффициентом диффузии кислорода по поверхности и по границам зерен, пренебрегая транспортом в объеме. Решение получено для изолированной границы и для двух симметрично расположенных границ в объеме зерна. Методом конечных элементов У. Прэйс приводит численные решения в виде концентрационных зависимостей для более сложной геометрии расположения границ зерен в поликристалле [125]. Моделирование проводится для оценки границ применимости аналитических решений при расчете коэффициентов диффузии кислорода по границам зерен и в объеме.

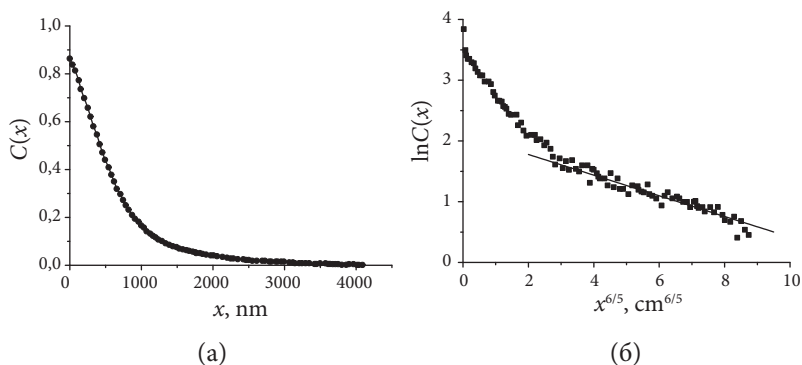


Рис. 28. Зависимость концентрации изотопа кислорода в объеме оксида SrZrO_3 в прямых координатах (а) и $\ln C(x) = x^{6/5}$ (б) для оценки коэффициента диффузии по границам зерен ($T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 20 \text{ кПа}$) [123]

Таким образом, указанные особенности транспорта кислорода по границам зерен и в объеме приводят к необходимости говорить об эффективности определяемых коэффициентов диффузии для поликристаллических объектов. Из общих соображений диффузия кислорода в оксидных материалах может протекать как минимум по трем маршрутам: по поверхности, в объеме зерна и по границам зерен, для пористых материалов нельзя исключать и диффузию по газовой фазе в порах [122; 126; 127].

При анализе кинетики изотопного обмена в каждом отдельном случае целесообразно рассматривать различные пути транспорта кислорода. Так, в работах В. Б. Выходца с соавторами и А. Фишмана с соавторами [128; 129] методом ядерного микроанализа на примере недопированного $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ показано, что для обычного поликристалла с микрозернами коэффициент диффузии кислорода $D_{\text{эфф}}$ меньше на три-четыре порядка по сравнению с поликристаллом со значительной зоной контакта между зернами. В первом случае найденный авторами коэффициент диффузии кислорода хорошо согласуется с объемным коэффициентом диффузии кислорода для $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$. Значение эффективного коэффициента диффузии, найденного для поликристалла со значительной зоной контакта между зернами, авторы приписывают коэффициенту диффузии по границам зерен.

В случае метода изотопного обмена кислорода с анализом газовой фазы также необходим учет различных маршрутов переноса кислорода в объеме твердого тела. Ввиду несоответствия граничного условия (180), используемого при выводе моделей для изотопного профилирования, необходима также разработка модели для метода с анализом газовой фазы. Формулировка данной модели аналогична модели, предложенной Ле Клэром с соавторами [123] или В. Прэйс с соавторами [124] для концентрационных зависимостей в объеме твердого тела.

Ранее мы обсуждали отличия в граничных условиях для метода изотопного обмена с анализом газовой фазы и метода изотопного профилирования. Если модели, учитывающие диффузию по границам зерен, для методов изотопного профилирования разработаны, то модель, учитывающая диффузию по границам зерен для метода

изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы, впервые получена в [130].

Рассмотрим двумерную модель с периодически чередующимися областями в объеме твердого тела, соответствующими зернам с толщиной 2Δ и границам зерен с толщиной 2δ (рис. 29). Границы между зернами перпендикулярны поверхности материала (границе между поверхностью твердого тела и газовой фазой). Рассматриваемая модель также содержит два уравнения Фика:

$$D_b \left(\frac{d^2 \alpha_b}{dx^2} + \frac{d^2 \alpha_b}{dy^2} \right) = \frac{d\alpha_b}{d\tau}, \quad (217)$$

$$D_{gb} \left(\frac{d^2 \alpha_{gb}}{dx^2} + \frac{d^2 \alpha_{gb}}{dy^2} \right) = \frac{d\alpha_{gb}}{d\tau}, \quad (218)$$

где α_b и α_{gb} — доли изотопа кислорода ^{18}O в объеме зерна и на границе между зернами, соответственно.

В отличие от моделей для изотопного профилирования, рассматриваемая нами модель для изотопного обмена с анализом газовой фазы содержит другие граничные условия для границы с газовой фазой:

$$-D_b \frac{\partial \alpha_b}{\partial y} \Big|_{y=0} = r_{Hb} (\alpha - \alpha_b), \quad (219)$$

$$-D_{gb} \frac{\partial \alpha_{gb}}{\partial y} \Big|_{y=0} = r_{Hgb} (\alpha - \alpha_{gb}), \quad (220)$$

для границы между границей зерен и объемом зерна:

$$\frac{D_b}{\Delta S} \frac{d\alpha_b}{dx} + D_{gb} \frac{d^2 \alpha_b}{dy^2} = \frac{d\alpha_b}{d\tau} \Big|_{x=0 \dots 2\Delta}, \quad (221)$$

$$\frac{D_{gb}}{\delta S} \frac{d\alpha_{gb}}{dx} + D_{gb} \frac{d^2 \alpha_{gb}}{dy^2} = \frac{d\alpha_{gb}}{d\tau} \Big|_{x=2\Delta \dots 2\Delta + 2\delta}, \quad (222)$$

при этом

$$-\frac{d\alpha}{d\tau} = r_{Hb}(\alpha - \alpha_b) + r_{Hgb}(\alpha - \alpha_{gb}) \Big|_{y=0}, \quad (223)$$

где r_{Hb} и r_{Hgb} — скорости межфазного обмена с объемом и с границей зерна.

Численное решение приведенной системы уравнений позволяет проанализировать, как будет меняться концентрация изотопа кислорода в газовой фазе, в объеме зерна и по границам зерен при различном соотношении коэффициентов диффузии кислорода в объеме и по границам зерен.

Рассмотрим частные случаи.

Виды зависимостей, отражающих изменение доли изотопа ^{18}O в газовой фазе от времени, для некоторых наборов значений скоростей обмена и коэффициентов диффузии кислорода и различного соотношения количества кислорода в объеме и на границах зерен приведены на рис. 29. Для рассмотрения введен параметр η , описывающий отношение количества кислорода на границах и в объеме зерен. При условии однородного распределения кислорода в объеме и по границам зерен будет соблюдаться соотношение (224) для поверхности и объема, занимаемого кислородом в объеме и по границам зерен:

$$\eta = \frac{N_{gb}}{N_b} = \frac{S_{gb}}{S_b} = \frac{V_{gb}}{V_b}. \quad (224)$$

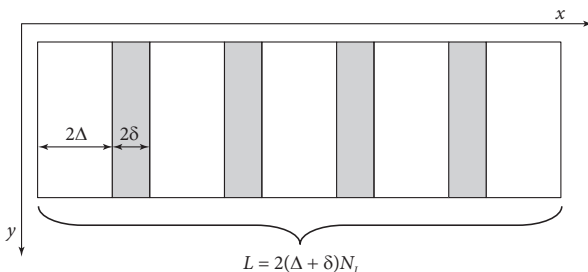


Рис. 29. Модель для описания кинетики обмена кислорода с двумя параллельными процессами обмена и диффузии

Случай быстрой диффузии в объеме зерен, условие (209)

Когда коэффициент диффузии кислорода в объеме зерен превышает на три порядка коэффициент диффузии по границам зерен для различных значений η , за счет обмена изотопом между объемом зерна и пространством границы зерна происходит выравнивание концентрации изотопа по глубине образца. В этом случае можно использовать более простую модель К. Клира с соавторами. Рассчитанный по ней эффективный коэффициент диффузии кислорода будет в достаточной мере соответствовать коэффициенту диффузии кислорода в объеме.

Случай быстрой диффузии по границам зерен, условие (210)

На рис. 1.30 представлен вариант, противоположный предыдущему случаю: коэффициент диффузии по границам зерен превышает объемный на три порядка. На начальном участке, где проявляется быстрая диффузия по границам зерен, зависимость доли метки в газовой фазе имеет меньшее время релаксации по сравнению с основным диффузионным процессом. Действительно, если сравнить профили распределения изотопа кислорода по глубине для зерен и границ зерен на разных временах, то можно показать, что на начальном участке изотоп кислорода практически не проникает в объем зерен, и в равновесие с газовой фазой приходит в основном кислород на границах зерен (рис. 30в). При больших временах выдержки содержание изотопа кислорода на границах зерен близко равновесному, тогда как основной релаксационный процесс отвечает приходу в равновесие по изотопному составу с газовой фазой кислорода в объеме зерен (рис. 30г).

Построенные зависимости позволяют обсудить вопрос, связанный с возможностью использования предложенной модели на практике для обработки экспериментальных данных (рис. 30).

Основные ограничения обусловлены прежде всего ошибкой эксперимента. Довольно низкие значения коэффициента диффузии (порядка 10^{-12} см²/с и ниже) накладывают требования к длительности измерений методом изотопного обмена с анализом газовой фазы до нескольких суток и более, чтобы возможно было отследить различные стадии диффузионного процесса. К сожалению, при дли-

тельных выдержках, особенно при температурах 800 °С и выше, мы сталкиваемся с другим процессом — уравниванием неравновесной изотопной газовой смеси на стенках кварцевого реактора. На фоне довольно слабых изменений изотопного состава газовой фазы за счет диффузионного процесса в образце, естественного разброса данных, регистрируемых масс-спектрометром, а также паразитных процессов на кварце экспериментально будет казаться, что изотопный состав газовой фазы уже не меняется, и образец достиг равновесия с кислородом газовой фазы.

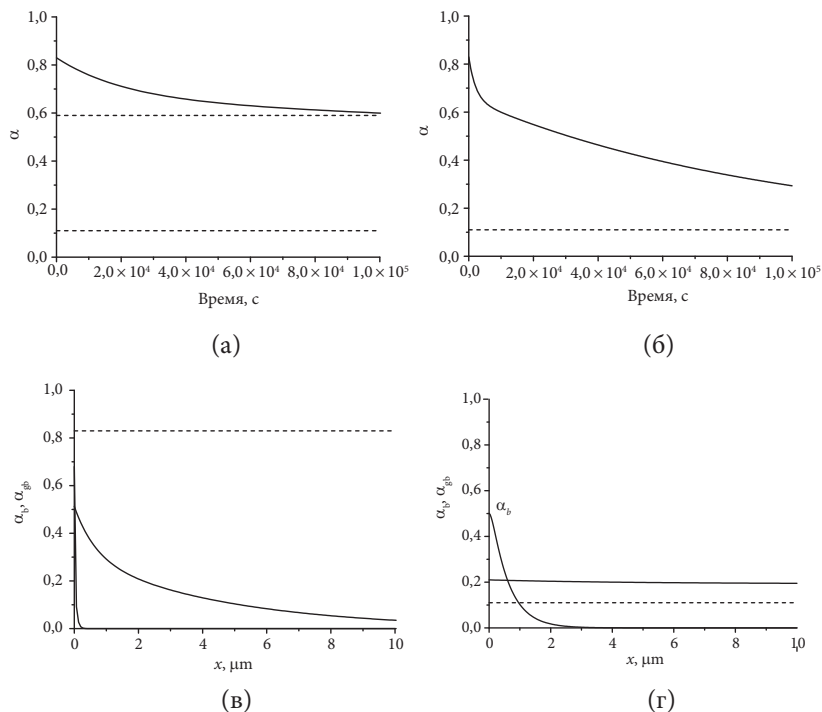


Рис. 30. Зависимость концентрации изотопа кислорода в газовой фазе от времени (а, б) в разных масштабах и профили распределения изотопа кислорода по глубине зерна и по границам зерен в твердом теле при различных временах обжига (в) $\tau = 3 \cdot 10^4$ с и (г) $\tau = 3 \cdot 10^5$ с для случая быстрой диффузии по границам зерен, отношение $D_{gb} / D_b = 10^3$

Если мы сравним кажущееся равновесное значение γ доли изотопа в газовой фазе с расчетным по уравнению материального баланса α_∞ , то обнаружим существенное расхождение (рис. 31, ср. с рис. 30 (а, б)). По разнице в кажущемся равновесном значении, подбираемом в результате обработки экспериментальных данных с помощью модели К. Клира с соавторами для случая быстрой диффузии по границам зерен, со значением, полученным из уравнения материального баланса, можно оценить количество кислорода, которое не пришло в состояние равновесия. Если весь кислород поверхности оксида равноценен, то по этой разнице можно оценить количество кислорода на границах зерен. В общем случае, если процесс осложнен неоднородностью поверхности, а также диффузией по поверхности, прямого соответствия между разницей в равновесных значениях доли метки и количеством кислорода на границах зерен не будет, но возможна корреляция между ними.

Аналитическое решение для более простой одномерной модели, где поток изотопа из объема в область границ зерен и обратно описывается линейной функцией, выведено Л. Путиловым с соавторами [130].

К сожалению, на данный момент не удалось получить достаточно качественных экспериментальных данных на каком-либо объекте, позволяющих воспользоваться данной моделью для расчета как коэффициента диффузии кислорода в объеме, так и по границам зерен.

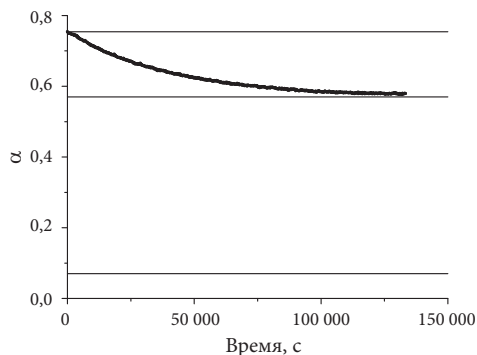


Рис. 31. Пример зависимости доли метки в газовой фазе от времени для $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ при $T = 800^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 0,67$ кПа

3.5. Модели для расчета скоростей трех типов обмена

Модели для расчета скоростей трех типов обмена кислорода основаны на решении системы кинетических уравнений (21). Решения системы кинетических уравнений для изотопного обмена с учетом всех трех типов получены в работах [8; 35; 40; 46].

Поскольку доли молекул C_{32} и C_{36} можно выразить через C_{34} и долю изотопа α , для описания поведения во времени концентраций трех молекулярных форм кислорода различного изотопного состава достаточно определить лишь одну кинетическую зависимость C_{34} , если известна зависимость α от времени. Зависимость концентрации C_{34} от времени с учетом (17) будет описываться уравнением:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{34}}{\partial \tau} = & r[C_{34}^* - C_{34}] = r_0[2\alpha(1-\alpha) - C_{34}] + \\ & + r_1[\alpha(1-\alpha_s) + \alpha_s(1-\alpha) - C_{34}] + r_2[2\alpha_s(1-\alpha_s) - C_{34}]. \end{aligned} \quad (225)$$

Кинетическое уравнение (225) преобразуется к наиболее простому виду, если от C_{34} перейти к переменной Y :

$$y(\tau) = 2\alpha(1-\alpha) - C_{34}. \quad (226)$$

Изменение Y описывается следующим кинетическим уравнением [8]:

$$\frac{dY}{d\tau} = -rY + \frac{8r_2}{r_H^2} \left(\frac{d\alpha}{d\tau} \right)^2. \quad (227)$$

Для решения уравнения (227) необходимо задать соответствующую модель для зависимости доли метки в газовой фазе от времени, $\alpha(\tau)$. Эта зависимость может быть весьма сложной, так как определяется в общем случае не только скоростью обмена атомов кислорода на поверхности исследуемого материала, но и скоростью диффузии обменивающихся атомов в объем твердого тела.

В простейшем случае это может быть модель экспоненциальной кинетики обмена. Система уравнений для него была получена в работе [8] и имеет после интегрирования следующий вид:

$$Y = \exp[-r\tau](Y_0 - c) + \exp\left[-\frac{8r_2}{r_H^2}\tau\right] \times c; \quad c = \frac{r_2(\alpha_\infty - \alpha^0)^2(1+\lambda)^2}{r - 2r_H(1+\lambda)}, \quad (228)$$

$$Y_0 = 2\alpha^0(1 - \alpha^0) - C_{34}^0. \quad (229)$$

В работе [12] показано, что в условиях однородной поверхности и если кинетика изотопного обмена кислорода не осложнена диффузией, можно воспользоваться линейными анаморфозами для поиска начального приближения для r и r_2 .

А. Н. Езиным с соавторами получена подобная система уравнений с учетом диффузии кислорода в объем исследуемого материала [46; 47]. В данном случае было использовано выражение для зависимости доли метки в газовой фазе от времени, полученное К. Клиром с соавторами (189), в работе [44]. Подставляя (189) в (227), получаем следующее уравнение (230) для Y :

$$\frac{dY}{d\tau} = -rY + \frac{8r_2}{r_H^2}(\alpha^0 - \alpha_V^0)^2 \frac{D^2}{L^4} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \beta_{v_n}^2 \beta_{v_m}^2 B_{v_n}^{-1} B_{v_m}^{-1} \exp\left[-L^2 D(\beta_{v_n}^2 + \beta_{v_m}^2) \tau\right]. \quad (230)$$

Значения α и Y в начальный момент времени определяются по начальным значениям C_{32} , C_{34} и C_{36} . Решая уравнение (230) с начальным условием $Y(0) = Y_0$, получаем:

$$Y(\tau) = Y_0 \exp[-r\tau] + \frac{8r_2}{r_H^2}(\alpha^0 - \alpha_V^0)^2 \frac{D^2}{L^4} \times \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \beta_{v_n}^2 \beta_{v_m}^2 B_{v_n}^{-1} B_{v_m}^{-1} \times \left[r - L^2 D(\beta_{v_n}^2 + \beta_{v_m}^2) \right]^{-1} \times \left[\exp\left[-L^2 D(\beta_{v_n}^2 + \beta_{v_m}^2) t\right] - \exp[-r\tau] \right]. \quad (231)$$

Зависимость, определяемую формулой (231), можно использовать для обработки экспериментальных данных с целью расчета скоростей трех типов обмена кислорода. Этот подход был использован нами при выполнении большинства таких расчетов. Принципиально данный подход может быть использован и для более сложных моделей, например, с учетом двух последовательных стадий

диффузии или модели, учитывающей два параллельных процесса обмена и диффузии кислорода. Основной проблемой более сложных моделей является адекватный поиск начального приближения для варьируемых параметров.

Если используется модель для расчета скоростей трех типов обмена кислорода, предложенная А. Н. Езиным с соавторами [46; 47], то можно рекомендовать следующий алгоритм для расчета ее параметров:

- 1) по зависимости доли изотопа кислорода ^{18}O в газовой фазе от времени рассчитать значение скорости межфазного обмена кислорода, используя модель экспоненциальной кинетики обмена;

- 2) используя эту же зависимость и взяв найденное по экспоненциальной кинетике значение скорости межфазного обмена в качестве начального приближения, рассчитать коэффициент диффузии кислорода по модели К. Клира с соавторами [39];

- 3) по зависимости концентрации молекул кислорода в газовой фазе различного изотопного состава, используя модель А. Н. Езина с соавторами [46; 47] и взяв найденные по модели К. Клира с соавторами [39] значения скорости межфазного обмена и коэффициента диффузии кислорода в качестве начального приближения, рассчитать скорости трех типов обмена кислорода.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Чеботин В. Н., Перфильев М. В. Электрохимия твердых электролитов. — М. : Химия, 1972. — 312 с.
2. Перфильев М. В., Демин А. К., Кузин Б. Л. и др. Высокотемпературный электролиз газов. — М. : Наука, 1988. — 232 с.
3. Winter E. R. S. Exchange reactions of oxides // J. of Chemical Society. — 1954. — P. 1509.
4. Winter E. R. S. Exchange reactions of oxides // J. of Chemical Society. — 1954. — P. 1517.
5. Winter E. R. S. Exchange reactions of oxides // J. of Chemical Society. — 1954. — P. 1522.
6. Winter E. R. S. Exchange reactions of oxides // J. of Chemical Society. — 1955. — P. 3824.
7. Winter E. R. S. Exchange reactions of oxides // Advances of Catalysis. — 1958. — Vol. 10. — P. 196.
8. Музыкантов В. С., Панов Г. И., Боресков Г. К. Определение типов гомомолекулярного обмена кислорода на окислах // Кинетика и катализ. — 1973. — Т. 14, вып. 4. — С. 948–955.
9. Boreskov G. K. The catalysis of isotopic exchange in molecular oxygen // Advances of Catalysis. — 1964. — Vol. 15. — P. 285.
10. Boreskov G. K., Kasatkina L. A. Catalysis of isotope exchange in molecular oxygen and its application to the study of catalysis // Russian Chemical Rev. — 1968. — Vol. 37, № 8. — P. 613–628.

11. Боресков Г.К. Катализ : Вопросы теории и практики. — Новосибирск : Наука, 1987. — 536 с.

12. Ананьев М.В. Изотопный обмен кислорода : Теоретические основы метода и его применение к анализу кинетики обмена кислорода с нестехиометрическими оксидами. — Saarbrücken : Lambert Acad. Publ., 2012. — 205 с.

13. Боресков Г.К., Соколовский В.Д., Ануфриенко В.Ф. и др. Реакционно-способные формы адсорбции кислорода в низкотемпературном изотопном обмене на окисных катализаторах. — Новосибирск : Ин-т катализа СО АН СССР, 1972. — С. 5.

14. Vdovin G. K., Kurumchin E. K. High-Temperature Proton Conductors Based on Strontium and Barium Cerates : The Content, Interphase Exchange, and Diffusion of Hydrogen // Russian J. of Electrochemistry. — 2014. — Vol. 40, № 4. — P. 404–409.

15. Hancke R., Li Z., Haugrud R. Hydrogen surface exchange on proton conducting oxides studied by gas phase analysis with mass spectrometry // J. of Membrane Science. — 2013. — Vol. 439. — P. 68–77.

16. Nieto S., Polanco R., Roque-Malherbe R. Absorption Kinetics of Hydrogen In Nanocrystals of $\text{BaCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ Proton-Conducting Perovskite // J. of Physical Chemistry. — 2007. — Vol. 111. — P. 2809–2818.

17. Nishi M., Yokokawa H., Kishimoto H. et al. Oxygen isotope labeling method and oxygen reduction reaction mechanism of an SOFC cathode // Solid State Ionics. — 2014. — Vol. 262. — P. 392–397.

18. Kubicek M., Huber T. M., Welzl A. Electrochemical properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ thin films investigated by complementary impedance spectroscopy and isotope exchange depth profiling // Solid State Ionics. — 2014. — Vol. 256. — P. 38–44.

19. Одзаки А. Изотопные исследования гетерогенного катализа. — М. : Атомиздат, 1979. — 232 с.

20. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. — Новосибирск : Наука, 1986. — 326 с.

21. Панов Г.И. Закономерности гетерогенно-каталитической активации двухатомных молекул (N_2 , O_2 , H_2). Новые каталитические системы активации молекулярного азота : дис. ... д-ра хим. наук. — Новосибирск : [Б. и.], 1985. — 374 с.

22. Панов Г.И. Исследование реакционной способности кислорода на поверхности многокомпонентных окисных катализаторов методом

изотопного обмена : дис. ... канд. хим. наук. — Новосибирск : [Б. и.], 1971. — 212 с.

23. *Курумчин Э.Х.* Кинетика обмена кислорода в электрохимических системах на основе твердых оксидных электролитов : дис. ... д-ра хим. наук. — Екатеринбург : [Б. и.], 1997. — 459 с.

24. *Otter den M. W.* A study of oxygen transport in mixed conducting oxides using isotopic exchange and conductivity relaxation : PhD thesis. — Enschede : [S. n.], 2000. — 156 p.

25. *Поротникова Н.М.* Изотопный обмен кислорода и микроструктура материалов на основе манганита лантана — стронция и цирконий-иттриевого электролита : дис. ... канд. хим. наук. — Екатеринбург : [Б. и.], 2013. — 153 с.

26. *Yoo Ch.-Y.* Phase stability and oxygen transport properties of mixed ionic-electronic conducting oxides : PhD thesis. — Enschede : [S. n.], 2012. — 185 p.

27. *Ананьев М.В.* Изотопный обмен газообразных кислорода и водорода с оксидными электрохимическими материалами : дис. ... д-ра хим. наук. — Екатеринбург : [Б. и.], 2016. — 391 с.

28. *Ягодовский В.Д.* Статистическая термодинамика в физической химии. — М. : БИНОМ, 2005. — 495 с.

29. *Muzykantov V. S.* Distribution and transfer of atoms by elementary reactions // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. — 1980. — Vol. 13, № 4. — P. 419–424.

30. *Muzykantov V. S.* Kinetic equations of isotope redistribution in an elementary reaction // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. — 1980. — Vol. 14, № 1. — P. 113–118.

31. *Muzykantov V. S.* Kinetic equations of isotope transfer by elementary reaction // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. — 1980. — Vol. 14, № 2. — P. 161–167.

32. *Muzykantov V. S.* Kinetics of isotopic exchange due to one elementary reaction // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. — 1980. — Vol. 14, № 3. — P. 311–316.

33. *Muzykantov V. S.* Isotopic studies of dioxygen activation on oxide catalysts for oxidation: problems, results and perspectives // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. — 1987. — Vol. 35, № 1–2. — P. 437.

34. Kinetics of Isotope Exchange and Mechanisms of Catalytic Activation of Dihydrogen by Metal Complexes in Solutions / V.S. Muzykantov, V.N. Zudin, V.A. Rogov, A.A. Shestov, V.A. Likholobov // *Kinetics and Catalysis*. 1997. Vol. 38. no. 4. P. 532–540.

35. Музыкантов В. С., Поповский В. В., Боресков Г. К. Кинетика изотопного обмена в системе молекулярный кислород твердый окисел // *Кинетика и катализ*. — 1964. — Т. 5, вып. 4. — С. 624–629.

36. Музыкантов В. С., Кемниц Е., Садыков В. А. и др. Интерпретация данных изотопного обмена «без времени»: неизотермический обмен диоксида с оксидами // *Кинетика и катализ*. — 2003. — Т. 44, № 3. — С. 349–352.

37. Музыкантов В. С., Шестов А. А. Дискриминация сложных механизмов адсорбции и десорбции кислорода изотопными методами // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. — М. : [Б. и.], 1986. — Ч. 2. — С. 391–395.

38. Музыкантов В. С., Панов Г. И. Определение скорости гетерообмена в системе молекулярный кислорода твердый окисел // *Кинетика и катализ*. — 1972. — Т. 13, вып. 2. — С. 350–357.

39. Klier K., Kucera E. Theory of Exchange Reactions between Fluids and Solids with Tracer Diffusion in the Solid // *J. of Physics and Chemistry of Solids*. — 1966. — Vol. 27. — P. 1087–1095.

40. Klier K., Novakova J., Jiru P. Exchange Reactions of Oxygen between Oxygen Molecules and Solid Oxides // *J. of Catalysis*. — 1963. — Vol. 2. — P. 479–484.

41. Novakova J. Isotopic Exchange of Oxygen ^{18}O between the Gaseous Phase and Oxide Catalysts // *Catalysis Rev.* — 1971. — Vol. 4, № 1. — P. 77–83.

42. Jiru P., Novakova J. Kinetics and mechanism of exchange reactions of oxygen ^{18}O with oxidation catalysts. I. Contribution to the study of exchange with vanadium pentoxide // *Collection of Czechoslovak Chemistry Communications*. — 1963. — Vol. 28. — P. 1–10.

43. Muzykantov V. S., Jiru P., Klier K. et al. Exchange reaction of oxygen with oxides. Computer determination of the exchange rates // *Collection of Czechoslovak Chemistry Communications*. — 1968. — Vol. 33. — P. 829–835.

44. McKay H. A. C. Kinetics of Exchange reactions // *Nature*. — 1938. — Vol. 142. — P. 997.

45. Фаркаш Л. Орто- и параводород // *Успехи физических наук*. — 1935. — Т. 15, вып. 3. — P. 347–406.

46. Езин А. Н. Моделирование кинетики изотопного обмена кислорода в оксидах : дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Екатеринбург : [Б. и.], 1999. — 159 с.

47. Ezin A. N., Kurumchin E. Kh., Murygin I. V. et al. The types of surface exchange and diffusion of oxygen in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$ // Solid State Ionics. — 1998. — Vol. 112. — P. 117–122.

48. Boukamp B. A. et al. The oxygen transfer process on solid oxide/noble metal electrodes, studied with impedance spectroscopy, dc polarization and isotope exchange // Electrochimica Acta. — 1993. — Vol. 38, № 14. — P. 1817–1825.

49. Bouwmeester H. J. M., Song C., Zhu J. et al. A novel pulse isotopic exchange technique for rapid determination of the oxygen surface exchange rate of oxide ion conductors // Physical Chemistry and Chemical Physics. — 2009. — Vol. 11. — P. 9640–9643.

50. Yoo C.-Y., Boukamp B. A., Bouwmeester H. J. M. Oxygen surface exchange kinetics of erbia-stabilized bismuth oxide // J. of Solid State Electrochemistry. — 2011. — Vol. 15. — P. 231–236.

51. Yoo C.-Y., Bouwmeester H. J. M. Oxygen surface exchange kinetics of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ mixed conducting oxides // Physical Chemistry and Chemical Physics. — 2012. — Vol. 14. — P. 11759–11765.

52. Боресков Г. К. Механизм реакций каталитического окисления на твердых окисных катализаторах // Кинетика и катализ. — 1973. — Т. 14, № 1. — С. 7–24.

53. Яблонский Г. С., Быков В. И., Горбань А. Н. Кинетические модели каталитических реакций. — Новосибирск : Наука, 1983. — 254 с.

54. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. — М. : Мир, 1976. — 399 с.

55. Чоркендорф И., Наймантсвердрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. — Долгопрудный : Интеллект, 2010. — 504 с.

56. Графов Б. М., Укше Е. А. Электрохимические цепи переменного тока. — М. : Наука, 1973. — 128 с.

57. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. — М. : Химия, 2006. — 337 с.

58. Kurumchin E. Kh. Isotope Exchange Studies of Electrochemical Systems with Solid Oxide Electrolytes // — Ionics. — 1998. — Vol. 4. — P. 390–394.

59. Федотов В. Х. Анализ закономерностей переходных режимов и критических явлений в каталитических процессах : дис. ... канд. хим. наук. — М. : [Б. и.], 1985. — 185 с.
60. Киперман С. Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. — М. : Наука, 1964. — 607 с.
61. Киперман С. Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. — М. : Химия, 1979. — 349 с.
62. Методы исследования быстрых реакций / под ред. Г. Хеммис. — М. : Мир, 1977. — 716 с.
63. Темкин М. И. Релаксация скорости двухстадийной каталитической реакции // Кинетика и катализ. — 1976. — Т. 17, № 5. — С. 1095–1099.
64. The MathWorks, Inc. — // MathWorks [website]. URL: <http://www.mathworks.com/> (mode of access: 13.07.2016).
65. Сазонов Л. А., Соколовский В. Д., Боресков Г. К. Гомомолекулярный и изотопный обмен кислорода на окиси гадолиния // Кинетика и катализ. — 1966. — Т. 7, № 2. — С. 284–288.
66. Соколовский В. Д., Сазонов Л. А., Боресков Г. К. Кинетика гомомолекулярного изотопного обмена кислорода на окиси самария // Кинетика и катализ. — 1968. — Т. 9, № 1. — С. 784–788.
67. Winter E. R. S. Exchange reactions of oxides // J. of Chemical Society. — 1968. — P. 2889.
68. Поповский В. В., Боресков Г. К., Музыкантов В. С. и др. Каталитическая активность твердых растворов NiO-MgO в отношении реакции окисления водорода и изотопного обмена кислорода // Кинетика и катализ. — 1972. — Т. 13, № 3. — С. 727–734.
69. Боресков Г. К., Музыкантов В. С., Поповский В. В. Об изотопном обмене кислорода в системе γ -окись алюминия — молекулярный кислород // Докл. АН СССР. — 1964. — Т. 159, № 6. — С. 1354–1356.
70. Дзисяк А. П., Боресков Г. К., Касаткина Л. А. Исследование гомомолекулярного обмена кислорода на окислах металлов четвертого периода // Кинетика и катализ. — 1962. — Т. 3, № 1. — С. 81–90.
71. Боресков Г. К., Дзисяк А. П., Касаткина Л. А. Исследование гомомолекулярного обмена кислорода на окислах металлов четвертого периода // Кинетика и катализ. — 1963. — Т. 4, № 3. — С. 388–394.

72. *Музыкантов В. С., Поповский В. В., Боресков Г. К.* Кинетика изотопного обмена в системе молекулярный кислород — твердый окисел // Кинетика и катализ. — 1964. — Т. 5, № 4. — С. 745–748.

73. *Эвальд Г., Музыкантов В. С., Боресков Г. К.* Влияние способа приготовления и предварительной обработки на изотопный обмена кислорода окиси хрома // Кинетика и катализ. — 1973. — Т. 14, № 3. — С. 627–632.

74. *Касаткина Л. А., Зуев А. П.* Влияние температуры тренировки двуокиси марганца на скорость изотопного обмена кислорода // Кинетика и катализ. — 1965. — Т. 6, № 3. — С. 476–485.

75. *Музыкантов В. С., Поповский В. В., Боресков Г. К. и др.* Реакционная способность кислорода на поверхности сложных окислов // Кинетика и катализ. 1972. — Т. 13, № 2. — С. 385–392.

76. *Боресков Г. К., Музыкантов В. С., Панов Г. И. и др.* Реакционная способность кислорода на поверхности сложных окислов // Кинетика и катализ. — 1969. — Т. 10, № 5. — С. 1043–1052.

77. *Семин Г. Л., Черкашин А. Е., Кейер Н. П. и др.* Магентокаталитический эффект в точке Нееля NiO // Докл. АН СССР. — 1972. — Т. 203, № 2. — С. 391–393.

78. *Семин Г. Л., Кейер Н. П., Черкашин А. Е.* Влияние загрязнения реакционной системы парами углеводородов, двуокиси углерода и воды на кинетику гомомолекулярного обмена кислорода на закисы никеля // Кинетика и катализ. — 1972. — Т. 13, № 5. — С. 1221–1223.

79. *Горгораки В. И., Касаткина Л. А., Левин В. Ю.* Исследование влияния различных добавок лития и галлия на каталитические свойства окиси цинка в отношении реакции гомомолекулярного обмена изотопов кислорода // Кинетика и катализ. — 1963. — Т. 4, № 3. — С. 422–430.

80. *Blanchard M., Louguet G., Boreskov G. K. et al.* Étude de l'échange isotopique d'oxygène par les catalyseurs de la série V_2O_5 - MoO_3 // Bulletin de la Société Chimique de France. — 1971. — № 3. — Р. 814–819.

81. *Поповский В. В., Боресков Г. К., Музыкантов В. С. и др.* Энергия связи кислорода и каталитическая активность некоторых окислов // Кинетика и катализ. — 1969. — Т. 10, № 4. — С. 786–796.

82. *Музыкантов В. С., Панов Г. И., Боресков Г. К.* Реакционная способность кислорода на поверхности сложных окислов // Кинетика и катализ. — 1969. — Т. 10, № 6. — С. 1270–1278.

83. Winter E. R. S. Exchange reactions of oxides // J. of Chemical Society (A). — 1969. — Vol. 12. — P. 1832–1835.

84. Сазонов Л. А., Соколовский В. Д., Борсков Г. К. Гомомолекулярный и изотопный обмена кислорода на двуокиси церия // Кинетика и катализ. — 1966. — Т. 7. — № 3. — P. 521–524.

85. Jiru P., Novakova J. Kinetics and mechanisms of exchange reactions of oxygen ^{18}O with oxidation catalysts // Collection of Czechoslovak Chemistry Communications. — 1963. — Vol. 28, № 4. — P. 1–9.

86. Сазонов Л. А., Митрофанова Г. Н., Преображенская Л. В. и др. Энергии активации гомомолекулярного обмена кислорода на некоторых окислах редкоземельных элементов // Кинетика и катализ. — 1972. — Т. 13, № 3. — С. 789–791.

87. Борсков Г. К., Борисов Ю. А., Булгаков Н. Н. и др. Реакционная способность кислорода на поверхности сложных окислов // Кинетика и катализ. — 1975. — Т. 16, № 5. — С. 1246–1254.

88. Борсков Г. К., Поповский В. В., Сазонов Л. А. Основы предвидения каталитического действия. — М. : Наука, 1970. — С. 343–354.

89. Александров В. Ю., Поповский В. В., Булгаков Н. Н. и др. Исследование каталитических свойств кобальтитохромитов цинка $\text{ZnCo}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ в отношении реакций окисления водорода и изотопного обмена кислорода // Кинетика и катализ. — 1973. — Т. 14, № 2. — С. 390–397.

90. Андрушкевич Т. В., Борсков Г. К., Поповский В. В. и др. Исследование каталитических свойств кобальтовых шпинелей в отношении реакции окисления молекулярным кислородом // Кинетика и катализ. — 1968. — Т. 9, № 3. — С. 595–604.

91. Kharitonov A. S., Boreskov G. K., Panov G. I. et al. Measurement of adsorption heats of nitrogen on metal nitrides // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. — 1983. — Vol. 22. №. 3–4. — P. 309–315.

92. Janardhanan V. M., Heuveline V., Deutschmann O. Three-phase boundary length in solid-oxide fuel cells: A mathematical model // J. of Power Sources. — 2008. — Vol. 178. — P. 368–372.

93. Boudart M., Vannice M. A., Benson J. E. Adlineation, portholes and spillover // Zeitschrift für Physikalische Chemie N. K. — 1969. — Vol. 64. — P. 171–177.

94. Haul R., Dumbgen G., Just D. et al. Bestimmung von Diffusionskoeffizienten unter Berücksichtigung einer Phasengrenzreaktion // Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge. — 1962. — Bd. 31. — S. 309–321.

95. *Crank J.* The mathematics of Diffusion. — Oxford : Clarendon Press, 1956. — 421 p.

96. *Zimens K. E.* Zur Kinetik heterogener Austauschreaktionen // *Arkiv für Kemi, Mineralogi o. Geologi.* — 1945. — Bd. 20. — A. Vol. 18. — S. 1–26.

97. *Ананьев М. В.* Свидетельство авторской регистрации программного средства «IEPro» № 2011614003. 24 мая 2011 г. ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург : [Б. и.], 2011.

98. *Шкерин С. Н.* Роль приповерхностного слоя твердого кислородпроводящего электролита в кинетике процессов на кислородном электроде : дис. ... д-ра хим. наук. — Екатеринбург : [Б. и.]. 2006. — 249 с.

99. *Ezin A. N., Tsidilkovski V. I., Kurumchin E. Kh.* Isotopic exchange and diffusion of oxygen in oxides with different bulk and subsurface diffusivities // *Solid State Ionics.* — 1996. — Vol. 84. — P. 105–112.

100. *Farlenkov A. S., Ananyev M. V., Eremin V. A. et al.* Particle Coarsening Influence on Oxygen Reduction in LSM — YSZ Composite Materials // *Fuel Cells.* — 2015. — Vol. 15, № 1. — P. 131–139.

101. *Bauerle J. E.* Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method // *J. of Physics and Chemistry of Solids.* — 1969. — Vol. 30, № 12. — P. 2657.

102. *Ioffe A. I., Inozemtsev M. V., Lipilin A. S. et al.* Effect of the grain size on the conductivity of high-purity pore-free ceramics Y_2O_3 — ZrO_2 // *Physica Status Solidi A.* — 1975. — № 30. — P. 87–95.

103. *Иноземцев М. В., Перфильев М. В., Липилин А. С.* Влияние температуры и времени спекания твердых окисных электролитов на их электрические свойства // *Электрохимия.* — 1974. — Т. 10. — С. 1471–1476.

104. *Иноземцев М. В., Перфильев М. В.* Влияние добавок примесей на электрические свойства твердого окисного электролита // *Электрохимия.* — 1975. — Т. 11. — С. 1031–1036.

105. *Иноземцев М. В., Перфильев М. В., Горелов В. П.* Влияние отжига электролитов на основе ZrO_2 на их электрические и структурные свойства // *Электрохимия.* — 1976. — Т. 12. — С. 1231–1235.

106. *Macdonald J. R.* Impedance spectroscopy and its use in analyzing the steady-state AC response of solid and liquid electrolytes // *J. of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry.* — 1987. — V. 223. — P. 25–50.

107. *Чеботин В. Н.* Химическая диффузия в твердом теле. — М. : Наука, 1989. — 208 с.

108. *Bucher E., Benisek A., Sitte W.* Electrochemical polarization measurements on mixed conducting oxides // *Solid State Ionics*. — 2003. — Vol. 157. — P. 39–44.
109. *Wiemhofer H.-D., Bremes H.-G., Nigge U. et al.* Studies of ionic transport and oxygen exchange on oxide materials for electrochemical gas sensors // *Solid State Ionics*. — 2002. — Vol. 150. — P. 63–77.
110. *Fisher J. C.* Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary Diffusion // *J. of Applied Physics*. — 1951. — Vol. 22 (1). — P. 74–77.
111. *Santos A. P., Domingues R. Z., Kleitz M.* Grain boundary blocking effect in tetragonal yttria stabilized zirconia // *J. of the European Ceramic Society*. — 1998. — Vol. 18. — P. 1571–1578.
112. *Boutz M. M. R., Sheng C. Ch., Winnubst L. et al.* Characterization of Grain Boundaries in Superplastically Deformed Y-TZP Ceramics // *J. of the American Ceramic Society*. — 1994. — Vol. 77. — P. 2632–2640.
113. *Mecartney M. L.* Influence of an Amorphous Second Phase on the Properties of Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals (Y-TZP) // *J. of the American Ceramic Society*. — 1987. — Vol. 70. — P. 54–58.
114. *Harrison L. G.* Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides // *Trans. Faraday Soc.* — 1961. — Vol. 57. — P. 1191–1199.
115. *Kilner J. A., Steele B. C. H., Ilkov L.* Oxygen self-diffusion studies using negative-ion secondary ion mass spectrometry (SIMS) // *Solid State Ionics*. — 1984. — Vol. 12. — P. 89–97.
116. *Kilner J. A., Lozano H. T., Burriel M. et al.* The Application of Ion Beam Analysis to Mass Transport Studies in Mixed Electronic Ionic Conducting Electrodes // *ECS Transactions*. — 2013. — Vol. 57 (1). — P. 1701–1708.
117. *Fearn S., Rossiny J. C. H., Kilner J. A. et al.* Measurement of oxygen transport in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ perovskite grains // *Solid State Ionics*. — 2012. — Vol. 211. — P. 51–57.
118. *Schulz O., Flege S., Martin M.* Cation Self and Impurity Diffusion in Poly-Crystalline $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ // *The Electrochemical Society Proceedings Series: SOFC–VIII* / eds. S. C. Singhal, M. Dokiya (PV 2003–07, 2003). — P. 304–314.
119. *Litzelman S. J., De Souza R. A., Butz B. et al.* Heterogeneously doped nanocrystalline ceria films by grain boundary diffusion: Impact on transport properties // *J. of Electroceramics*. — 2009. — Vol. 22. — P. 405–415.

120. *Claire A. D. L.* The analysis of grain boundary diffusion measurements // British J. of Applied Physics. — 1963. — Vol. 14. — P. 351–356.

121. *Whipple R. T. P.* Concentration contours in grain boundary diffusion // Philosophical Magazine Series 7. — 1954. — Vol. CXXXVIII. — P. 1225–1236.

122. *Berenov A. V., MacManus-Driscoll J. L., Kilner J. A.* Oxygen tracer diffusion in undoped lanthanum manganites // Solid State Ionics. — 1999. — Vol. 122. — P. 41–49.

123. *Nivot C., Legros C., Lesage B. et al.* Oxygen diffusion in SrZrO_3 // Solid State Ionics. — 2009. — Vol. 180. — P. 1040–1044.

124. *Preis W., Sitte W.* Fast Grain Boundary Diffusion and Rate-Limiting Surface Exchange Reactions in Polycrystalline Materials // J. of Applied Physics. — 2005. — Vol. 97. — P. 093504–1.

125. *Preis W.* Modeling of Surface Exchange Reactions and Diffusion in Composites Including Transport Processes at Grain and Interface Boundaries // Journal of Solid State Electrochemistry. — 2011. — Vol. 15. — P. 2013–2022.

126. *Brichzin V., Fleig J., Habermeyer H.-U. et al.* The geometry dependence of the polarization resistance of Sr-doped LaMnO_3 microelectrodes on yttria-stabilized zirconia // Solid State Ionics. — 2002. — Vol. 152–153. — P. 499–507.

127. *Chen H.-T., Raghunath P., Lin M. C.* Computational Investigation of O_2 Reduction and Diffusion on 25% Sr-Doped LaMnO_3 Cathodes in Solid Oxide Fuel Cells // Langmuir 27. — 2011. — P. 6787–6793.

128. *Выходец В. Б., Выходец Е. В., Гижевский Б. А. и др.* Зернограничная самодиффузия меченых атомов ^{18}O в нанокристаллическом оксиде $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ // Письма в ЖЭТФ. — 2008. — Т. 87, вып. 2. — С. 124–128.

129. *Fishman A. Ya., Kurennikh T. E., Petrova S. A. et al.* Oxygen isotope exchange in nanocrystal oxide powders // J. of Nano Research. — 2009. — Vol. 7. — P. 33–41.

130. *Putilov L., Ananyev M.* A Novel Model for Gas Phase Analysis of Oxygen Isotope Exchange in Ceramic Materials with Different Diffusion Pathways // Abstracts of 20th International Conference on Solid State Ionics, Keystone, Colorado, USA, June 14–19, 2015. — P. D. 2.20.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
Введение.....	5
1. Основные кинетические уравнения метода изотопного обмена кислорода.....	8
1.1. Равновесие в газовой фазе.....	8
1.2. Скорость межфазного обмена.....	11
1.3. Понятие трех типов обмена.....	12
1.4. Вероятностная модель перераспределения изотопа.....	18
1.5. Двухступенчатые модели изотопного перемешивания.....	21
2. Механизмы обмена кислорода в системе «оксид – газ».....	26
2.1. Основной подход к анализу.....	26
2.2. Одностадийные механизмы обмена кислорода.....	32
2.3. Механизм диссоциативной адсорбции кислорода.....	34
2.4. Механизмы с рядом последовательных стадий.....	40
2.5. Механизмы обмена кислорода со стадией диссоциации.....	47
2.6. Использование неравновесных условий для анализа кинетики обмена кислорода.....	51
2.7. Равноценный и неравноценный обменоспособный кислород поверхности оксида.....	58

2.8. Механизм обмена кислорода с учетом функции распределения скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования.....	61
2.9. Механизмы обмена кислорода газовой фазы с композиционными материалами.....	73
3. Описание моделей для обработки экспериментальных данных.....	86
3.1. Модель экспоненциальной кинетики обмена.....	86
3.2. Модели, учитывающие диффузию кислорода в оксиде.....	90
3.3. Модель изотопного обмена кислорода с двумя последовательными стадиями диффузии.....	95
3.4. Модель изотопного обмена кислорода с двумя параллельными процессами обмена и диффузии.....	98
3.5. Модели для расчета скоростей трех типов обмена.....	110
Библиографические ссылки.....	113

Учебное издание

Ананьев Максим Васильевич

ИЗОТОПНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ЭЛЕКТРОХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Учебно-методическое пособие

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*

Редактор *Е. В. Березина*

Корректор *Е. В. Березина*

Компьютерная верстка *В. К. Матвеев*

Подписано в печать 25.10.2018. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 7,44.
Уч.-изд. л. 5,8. Тираж 40 экз. Заказ 295.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28
E-mail: rio.marina.ovechkina@mail.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>

Для заметок

